

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

TROISIÈME SÉRIE.

1856.

PARIS.—IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER,
rue du Jardinet, n° 12.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, DUMAS, PELOUZE, BOUSSINGAULT, REGNAULT, DE SENARMONT.

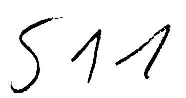
AVEC

UNE REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE

Publiés à l'étranger;

PAR MM. WURTZ ET VERDET.

TROISIÈME SÉRIE. — TOME XLVI.



PARIS,

VICTOR MASSON, LIBRAIRE,

PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE, N° 17.

IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER

RUE DU JARDINET, N° 12.

1856.



ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

RECHERCHES SUR LA VÉGÉTATION,

PAR M. BOUSSINGAULT.

TROISIÈME MÉMOIRE (1).

De l'action du salpêtre sur le développement des plantes.

Le salpêtre exerce sur le développement des plantes une action des plus favorables et des plus prononcées, cette propriété n'était pas inconnue des anciens, et si son emploi dans les cultures n'a pas été généralisé, il faut en voir la cause dans le prix élevé qu'il atteint dans les localités éloignées de sa production, surtout quand aux frais occasionnés par le transport, venaient encore s'ajouter des taxes souvent excessives. Aussi l'agriculture n'est-elle entrée résolument dans l'application du salpêtre qu'alors qu'on l'eut rencontré au Pérou en gisements extrêmement puissants. La connaissance de cette importante découverte parvint en Europe en 1821. L'analyse du nitrate fut faite pour la première fois à l'École des Mines de Paris, par un jeune Péruvien, M. Mariano de Rivero, et ce fut un des membres les plus illustres de cette Académie, l'abbé Haüy, qui en détermina la forme cristalline.

C'est dans la province de Taracapa, située entre le 19[e] et le 22[e] degré de latitude australe, qu'on rencontre, dans une

(1) Lu à l'Académie le 19 novembre 1855.

plaine aride, à huit ou dix lieues de la côte, des amas de nitrate de soude, de sel marin et de borate de chaux. La *Pamba del Tamaragual*, élevée d'environ 1000 mètres au-dessus du niveau de l'océan Pacifique, formée d'alluvions, de conglomérats, d'une époque très-récente, présente des gîtes de salpêtre que l'on considère comme intarissables bien qu'ils ne s'étendent pas au delà de six lieues de la plage; passé cette limite, le nitre semble avoir été remplacé par le sel marin.

Les Péruviens désignent par le nom de *caliche* des mélanges de salpêtre, de sable et d'argile, contenant de 20 à 65 pour 100 de nitrate. Le caliche blanc cristallisé est du salpêtre pur, et sur quelques points il est si dur, si compacte, qu'il faut employer la poudre pour l'exploiter. Le caliche forme des couches de 2 à 3 mètres de puissance sur un développement de 80 à 400 mètres; pour en extraire le nitrate on le traite par l'eau bouillante; la dissolution est évaporée par le feu ou par la chaleur du soleil, et quand le sel est sec, il est envoyé au port d'*Iquique* d'où on l'expédie en Europe et aux États-Unis. Suivant M. de Rivero, la valeur du salpêtre d'Iquique livré par les exploitants de *Tamaragual*, lorsqu'il y a des demandes, est de 25 francs les 100 kilogrammes.

L'exploitation du salpêtre de la province de Taracapa ne prit de l'extension qu'à partir de 1831. Dans les cinq dernières années, de 1850 à 1854, l'exportation a dépassé 3 millions de quintaux (poids espagnols).

Il est remarquable qu'avant la conquête les Péruviens ne tiraient aucun parti du salpêtre. Cependant les Incas possédaient en agriculture des connaissances pratiques assez étendues. L'observation attentive des circonstances qui accompagnent le refroidissement occasionné par la radiation nocturne, leur avait appris à préserver leurs champs des effets de la gelée, en troublant la transparence de l'air au moyen de la fumée; ils fertilisaient la terre

avec le guano, préparaient un engrais actif avec du poisson desséché, et, des excréments de l'homme, ils obtenaient une poudrette qu'on répandait à petites doses au pied de chaque plant de maïs (1).

Les bons effets du nitrate de soude sur les cultures qui en reçoivent 120 à 125 kilogrammes par hectare ne sauraient être révoqués en doute depuis les expériences comparatives faites en Angleterre par M. David Barclay, par M. Pusey; en France par M. Kuhlmann, et l'on peut affirmer que dans les importations considérables du salpêtre du Pérou dans la Grande-Bretagne, la part prélevée par l'agriculture, déjà très-large aujourd'hui, tend continuellement à s'accroître.

Il existe d'ailleurs une curieuse relation entre les terres d'une grande fertilité et les terres fortement salpêtrées. Un voyageur, Lerot, a observé que sur les terrains qui ont été submergés par les inondations périodiques du Gange, un mois après l'abaissement des eaux, le salpêtre *végète* à travers la vase déposée par le fleuve. Ce limon, si riche en nitrate de potasse, est employé dans l'Inde comme un engrais puissant. Dans les environs de Quito, près de Latacunga, on voit le nitre sortir en grande abondance d'un terrain environné de pâturages. En Espagne, selon Proust, plusieurs localités situées à peu de distance de Sarragosse seraient des mines inépuisables de nitrate de potasse, et il affirme que la terre voisine des nitrières donne des récoltes abondantes sans jamais recevoir de fumier. Bowles, qui a exploré l'Espagne bien avant l'illustre chimiste français, rapporte que le sol de l'Aragon, des deux Castilles, de la Navarre, de Valence, de Murcie, de l'Andalousie, pourrait produire des quantités considérables de nitre. Un salpêtrier auquel il demandait s'il savait comment le nitre se formait dans la terre, lui répondit : « J'ai deux champs; dans l'un

(1) Garcilaso de la Vega, *Commentarios reales*, tome I, page 134.

je sème du froment qui réussit, dans l'autre je récolte du salpêtre (1). »

Au commencement de ce siècle, Einhoff signala du nitrate de chaux dans une terre très-fertile dont il avait fait l'analyse (2). J'ai trouvé dernièrement une proportion notable de nitrate dans le sol d'un potager fortement fumé; les betteraves récoltées dans ce terrain étaient tellement riches en salpêtre, qu'on ne put que très-difficilement en doser le sucre.

Diverses plantes, particulièrement celles de tabac, qui poussent près de Mazulipatam, dont les terres sont extrêmement salpêtrées, se chargent d'une telle quantité de nitre, que les feuilles en deviennent toutes blanches. Baumé a eu l'occasion de constater qu'un grand soleil (*helianthus*), venu sur des couches de terreau, contenait tant de nitre, que sa moelle, jetée sur des charbons, détonait vivement, tandis que la même plante, développée sur la terre franche, en plein champ, n'en renfermait pas sensiblement. On a reconnu le nitrate de potasse dans la séve de la vigne, du noyer, du charme, du hêtre, du bananier; le suc laiteux et vénéneux d'un sablier (*Hura crepitans*) de la vallée de la *Magdalena*, a fourni une proportion considérable de ce sel, dans une analyse que j'en ai faite avec M. de Rivero.

Dans la supposition où les nitrates proviennent du sol, il est tout naturel de les rencontrer dans les plantes, et cela par la même raison qu'on y rencontre des composés ammoniacaux. Ce sont évidemment, dans l'un et dans l'autre cas, des sels récemment introduits, et qui n'étaient pas encore élaborés quand le végétal a été enlevé à la terre (3).

---

(1) Una vez pregunté a un salitrero si sabia como se hacia esta generacion de salitre en sus tierras? Y me respondio ingenuamente: Tengo dos campos; en el uno siembro trigo y nace; en el otro cojo salitre.

(2) *Annales de Chimie*, tome LV, page 309.

(3) On a signalé le nitre dans le *Spilanthus oleracea*, le *Solanum tuberosum*, la *Bryona alba*, l'*Atropa belladona*, le *Mesembryanthemum edule*. Le suc de la canne à sucre en renferme certainement, puisque la plupart des

On doit à M. Bineau une observation dont j'ai déjà eu l'occasion de signaler la portée (1), et qui l'a conduit à reconnaître l'aptitude des algues à faire disparaître les nitrates des eaux où elles végètent, soit qu'elles assimilent directement l'azote de ces sels, soit qu'elles déterminent son passage à l'état d'ammoniaque, prête à concourir à leur nutrition.

J'ajouterai que depuis les recherches par lesquelles la présence de l'acide nitrique dans les eaux météoriques a été mise hors de doute, recherches qui commencent avec Bergmann et se terminent aux récents et importants travaux de M. Bence Jones et de M. Barral, on est disposé à assigner aux nitrates un rôle efficace dans les phénomènes de la végétation. M. Barral ne s'est pas borné à signaler des nitrates dans la pluie recueillie à toutes les époques de l'année; il a cherché à en fixer la quantité, et, d'après les proportions constatées par des analyses nombreuses, il en a tiré cette conclusion, que ces sels, comme l'ammoniaque qui les accompagne dans la pluie, peuvent apporter de l'azote aux végétaux.

La permanence de l'acide nitrique dans les pluies tombées dans toutes les saisons, sans qu'il y ait eu des phénomènes électriques apparents pour le produire, est un fait considérable en météorologie chimique, dont on trouverait peut-être l'explication dans une expérience extrêmement intéressante due à M. Houzeau. En effet, M. Houzeau a montré que si l'on mêle de l'ammoniaque à de l'oxygène ozoné, il y a production de nitrate d'ammoniaque. L'effet est instantané; aussitôt que la vapeur ammoniacale est en contact avec le gaz, il se manifeste des fumées blanches, un *brouillard sec* formé par les particules du nitrate tenues

---

mélasses contiennent du nitrate de potasse J'ai constaté la présence des nitrates dans le fumier de Liebfrauenberg.

(1) Boussingault, Recherches sur la végétation (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLIII, page 210).

en suspension. Il est vrai qu'en donnant cette origine au nitrate que les pluies amènent sur la terre, on arrive à cette conséquence, que l'ammoniaque et l'ozone ne sauraient exister simultanément dans l'atmosphère, incompatibilité que rien n'établit jusqu'à présent. Mais il ne serait pas impossible que la réaction n'eût lieu qu'entre certaines limites de quantité, passé lesquelles l'air pourrait renfermer ensemble, en infiniment petites proportions, de l'ozone et du carbonate d'ammoniaque sans qu'il y ait réaction.

Une fois établi que les nitrates de potasse et de soude contribuent énergiquement au développement des plantes, il reste à connaître comment ils agissent. Se comportent-ils à la façon des sels alcalins toujours si efficaces sur la végétation? ou bien, en raison de leur constitution complexe, agissent-ils à la manière des engrais dérivés des substances animales, comme, par exemple, les sels ammoniacaux? Ces questions ont certainement leur importance, et c'est avec l'espoir de contribuer à les résoudre que j'ai institué quelques expériences dont je présente le résultat dans ce Mémoire.

La seule explication que je connaisse de l'effet utile des nitrates sur la végétation est de M. Kuhlmann. Cet habile chimiste, en s'appuyant sur d'intéressantes recherches qui généralisent le fait de la production de l'ammoniaque par l'action de l'hydrogène naissant sur l'acide nitrique, arrive à cette conclusion que, lorsque les nitrates interviennent dans la fertilisation des terres, leur azote, avant d'être absorbé par la plante, est transformé le plus souvent en ammoniaque dans le sol même. Il suffit donc, ajoute M. Kuhlmann, pour justifier la haute utilité des nitrates, que ces sels soient placés sous l'influence désoxydante de la fermentation putride dont le résultat définitif doit être du carbonate d'ammoniaque. Il est regrettable que M. Kuhlmann n'ait pas recherché si, réellement, les matières organisées, en se putréfiant, transforment en ammoniaque l'acide ni-

trique des nitrates (1); cette recherche était d'autant plus opportune que l'on sait avec quelle facilité l'azote constitutif de l'ammoniaque est changé en acide nitrique. C'est même sur cette tendance à l'oxydation des éléments de l'ammoniaque qu'est fondée la théorie la plus plausible de la nitrification d'un sol où sont réunies des matières animales et des bases alcalines.

J'ai donc cru devoir examiner si la présence de matières organiques putrescibles dans le sol est indispensable pour que l'azote du nitrate qu'on y a introduit soit assimilé par la plante; car, dans le cas où l'assimilation aurait lieu en leur absence, il serait permis de tirer deux conclusions. La première, qu'il n'est pas nécessaire que l'azote de l'acide nitrique soit préalablement transformé en ammoniaque, en dehors du végétal, pour devenir apte à être fixé dans l'organisme; la seconde, que, dans leurs effets sur la végétation, les nitrates ne se comportent pas seulement comme des sels à base de potasse ou de soude, ou bien encore comme des phosphates en raison de leur analogie de constitution avec ces derniers sels.

Le procédé que je devais adopter consistait naturellement à faire naître une plante dans du sable rendu stérile par la calcination, en y ajoutant une quantité connue d'un nitrate alcalin, des cendres; l'arrosement ayant lieu avec de l'eau pure. Dans le cas où les plants viendraient à se développer, il fallait en faire l'analyse, et pour constater le nitrate qu'elle aurait absorbé, déterminer rigoureusement le nitrate resté dans le sable.

Ici se présentait une difficulté. Pour atteindre un degré satisfaisant de précision, il convenait de soumettre à l'analyse une très-forte fraction du sable; le mieux eût été d'analyser la totalité. Comme l'opération serait devenue à peu

---

(1) KUHLMANN, *Expériences chimiques et agronomiques*, pages 62, 97 et 103.

près impraticable dans le cas où la masse du sol eût été considérable, j'ai dû restreindre cette masse ; mais, pour apprécier l'influence que le volume du sol rendu stérile pouvait exercer sur la végétation, j'ai répété des expériences faites à l'air libre, consignées dans mon dernier Mémoire, en exagérant la masse du sol stérile, dans lequel j'ai fait développer du lupin et du cresson.

Expérience sur le lupin. — Le sol a été formé de :

Petits cailloux roulés de quartz..........	$424^{gr},0$
Brique pilée en poudre grossière.........	709,5
Sable quartzeux........................	391,0
	1524,5

Le 10 mai 1855 on a planté un lupin pesant $0^{gr},302$. La plante s'est développée en plein air; mais des mesures étaient prises pour la préserver de la pluie. Le pot à fleurs était placé dans un plat en porcelaine, à 1 mètre au-dessus d'un gazon situé à l'extrémité d'une vigne. Le sable avait reçu :

Cendres lavées..........	$1^{gr},3$
Cendres alcalines.........	0,2

Après la germination on a arrosé avec de l'eau saturée de gaz acide carbonique.

On a mis fin à l'expérience le 2 août, lorsque les cotylédons étaient complétement flétris, lorsque plusieurs feuilles placées à la partie inférieure commençaient à se décolorer. La plante présentait un aspect vigoureux, elle avait 12 centimètres de hauteur et portait quatorze feuilles ; desséchée, elle a pesé $1^{gr},415$, c'est-à-dire cinq fois autant que la semence.

Dosage de l'azote de la semence. — Une graine de lupin analogue à celle qu'on avait plantée a été analysée par la chaux sodée.

Poids de la graine, $0^{gr},317$; acide normal équivalent à $0^{gr},875$ d'azote.

Titre de l'acide :	Avant...	$\overset{cc}{33,3}$	
	Après...	26,5	
	Différence...	6,8	équivalent à azote $0^{gr},0179$.
			Pour 100 : 5,64.

Dosage de l'azote de la plante :

Matière, $1^{gr},415$; acide normal équivalent à $0^{gr},0875$ d'azote.

Titre de l'acide :	Avant...	$\overset{cc}{33,3}$	
	Après...	27,0	
	Différence...	6,3	équivalent à azote $0^{gr},0166$.

Dosage de l'azote dans le sol. — Opéré sur le $\frac{1}{10}$ du sable et de la brique :

Sable	$39^{gr},10$	110,05
Brique	$70^{gr},95$	

Analysé en deux opérations; un seul titrage.

Employé dans chaque analyse 2 grammes d'acide oxalique.

Acide normal équivalent à $0^{gr},04375$.

Titre de l'acide :	Avant...	$\overset{cc}{33,5}$	
	Après...	32,7	
	Différence ..	0,8	équival. à azote. $0^{gr},0010$.

Correction pour 4 grammes d'acide oxalique ...	$\overset{gr}{0,0006}$ (1)
Dans le $\frac{1}{10}$ du sable et de la brique, azote.......	0,0004
Dans la totalité...........	0,0040

(1) Dosage de l'azote dans l'acide oxalique dont on a fait usage dans les analyses mentionnées dans ce travail.

Acide normal équivalent à $0^{gr},04375$ d'azote; opéré sur 2 grammes d'acide oxalique.

		I.	II.
Titre de l'acide :	Avant.	$\overset{cc}{33,6}$	$\overset{cc}{33,6}$
	Après.	33,3	33,4
	Différence.	0,3 = Azote 0,00033	0,2 = azote $0^{gr},00026$

En moyenne, dans 2 grammes d'acide, azote $0^{gr},0003$.

Résumé de l'expérience :

	gr
Dans la plante, azote..................	0,0166
Dans le sol..........................	0,0040
	0,0206
Dans la graine......................	0,0170
En trois mois de végétation, gain.........	0,0036

C'est à très-peu près le résultat obtenu en 1854, en faisant développer la plante dans un sol dont la masse était dix fois moindre.

Dans cette expérience exécutée à l'air libre, en plein soleil, par un vent parfois assez vif, il a été consommé, pour l'arrosement, une quantité d'eau très-considérable. Mais comme cette eau ne renfermait pas de traces appréciables d'ammoniaque, comme les cendres ajoutées au sable calciné ne contenaient ni cyanures, ni charbon azoté, il n'y a pas eu lieu d'introduire des corrections; le résultat a été déduit directement des nombres donnés par les analyses. Condition essentielle, car, à mon avis, une expérience de cette nature est évidemment tarée, quand, par suite de l'impureté des agents que l'on fait concourir au développement des plantes, on est obligé d'avoir recours à des corrections.

Expérience sur le cresson alénois. — Avec le lupin on avait mis deux graines de cresson pesant $0^{gr},0045$. Les plants ont fleuri et chacun d'eux a produit une graine microscopique; leur hauteur, leurs tiges extrêmement grêles et rigides, l'aspect et le développement restreint de leurs feuilles, rappelaient les plantes que j'avais obtenues dans les mêmes conditions de stérilité en 1853 et 1854, lorsqu'elles avaient pour sol 200 grammes de sable. Les deux plans desséchés ont pesé $0^{gr},021$, un peu moins de cinq fois la semence.

Rassuré sur l'influence exercée par la masse d'un sol sté-

rile sur la végétation, j'ai maintenu le poids du sable dans des limites qui permissent de le soumettre à l'analyse en opérant sur le tiers ou sur la moitié, afin de multiplier le moins possible les erreurs inhérentes au procédé.

Première expérience. — *Influence du nitrate de potasse sur la végétation de l'helianthus.*

Deux graines de soleil, pesant ensemble $0^{gr},062$, ont été déposées le 10 mai 1855 dans du sable calciné auquel on avait mêlé :

	gr
Cendres alcalines.........	0,1
Cendres lavées...........	1,0
Nitrate de potasse........	0,05

Le sable a été humecté d'abord avec de l'eau pure, et, après la germination, l'eau employée était saturée de gaz acide carbonique. La plante a végété à l'air libre sous un toit en verre qui la préservait de la pluie et de la rosée. Ces dispositions ont été prises pour toutes les expériences dont il sera question dans ce Mémoire.

20 *mai.* Les graines ont levé.

28 *mai.* Les tiges ont 5 et 6 centimètres. Les feuilles normales commencent à se développer.

6 *juin.* Les plantes font de tels progrès, qu'on juge convenable d'ajouter au sol $0^{gr},06$ de nitrate dissous dans l'eau d'arrosement. Les tiges ont 10 et 14 centimètres. Chaque plant porte quatre feuilles normales d'un vert foncé de 4 à 6 centimètres de longueur et de 2 centimètres à l'endroit le plus large. Les feuilles primordiales sont d'un vert très-pâle.

15 *juin.* Hauteur des tiges, 16 et 20 centimètres. Sur chaque plant, apparition de deux nouvelles feuilles d'un beau vert. Les feuilles primordiales presque entièrement flétries.

21 *juin.* On ajoute au sol $0^{gr},20$ de nitrate. Les feuilles primordiales sont complétement fanées, mais elles adhèrent fortement aux tiges.

28 *juin*. Belle végétation. Donné au sol 0^{gr},20 de nitrate.

9 *juillet*. Donné 0^{gr},20 de nitrate.

21 *juillet*. Donné 0^{gr},26 de nitrate.

Le soleil le plus grand a 52 centimètres de haut; il porte onze feuilles d'un beau vert et quatre feuilles fanées au bas de la tige. Le soleil le plus petit a 40 centimètres de haut; il porte huit feuilles d'un vert foncé et quatre feuilles fanées à la partie inférieure. Les feuilles les plus développées ont 7 centimètres de longueur sur 3^{c},5 de largeur.

31 *juillet*. Donné 0^{gr},20 de nitrate. Très-belle végétation à la partie supérieure des tiges; les pointes de deux des feuilles placées vers le bas commencent à noircir, elles seront bientôt flétries, mais il apparaît de nouvelles feuilles au sommet.

19 *août*. Le plus grand soleil a 72 centimètres; il porte neuf belles feuilles et six feuilles desséchées à sa partie inférieure; ces feuilles, comme les primordiales, adhèrent à la tige. La tige a un bourgeon floral; on distingue déjà la couleur jaune de la fleur.

Le plus petit des deux soleils a 50 centimètres de hauteur; il porte sept belles feuilles, et trois petites situées au-dessous du bourgeon floral, qui d'ailleurs est peu développé. On compte sept feuilles mortes adhérentes. La feuille verte la plus grande a 8 centimètres de longueur sur 4 centimètres de largeur.

Le 22 août, le sommet d'un des soleils ayant été rompu par accident, on a mis fin à l'expérience. Les plantes, desséchées à l'étuve, ont pesé 6^{gr},685, c'est-à-dire cent huit fois le poids de la semence employée.

Dans le cours de cette expérience, le sol a reçu 1^{gr},11 de nitrate de potasse.

DEUXIÈME EXPÉRIENCE. — *Végétation de l'helianthus dans un sol privé de matières organiques et sans l'intervention du nitrate de potasse.*

Pour mieux juger de l'effet produit par le nitrate de potasse sur le développement de l'helianthus, j'ai disposé une expérience comparative dans laquelle la même plante a crû sans l'intervention de ce sel.

Le 10 mai 1855, dans un sol formé par du sable calciné auquel on avait mêlé $0^{gr},1$ de cendres alcalines et 1 gramme de cendres lavées, on a placé deux graines de soleil pesant ensemble $0^{gr},068$. Le sable a été arrosé avec de l'eau exempte d'ammoniaque, saturée de gaz acide carbonique. Le pot à fleurs a été installé à côté de celui dans lequel se trouvaient les plantes qui faisaient le sujet de la première expérience. Les deux graines ont levé le 20 mai.

28 *mai*. Les feuilles normales se développent.

6 *juin*. Les tiges ont 4 et 6 centimètres. Chaque plant porte deux feuilles normales; elles ont $2^{c},5$ de longueur et $1^{c},2$ dans la plus grande largeur. Les feuilles primordiales sont d'un vert pâle.

15 *juin*. Hauteur des tiges, 6 et 9 centimètres; à la même date les tiges des soleils au régime du nitrate de potasse ont 16 et 20 centimètres.

Les deux feuilles sont d'un vert pâle; les feuilles primordiales sont entièrement décolorées.

21 *juin*. La végétation semble n'avoir fait aucun progrès depuis le 15. Les feuilles primordiales sont flétries.

4 *juillet*. Un des soleils est mort; on l'enlève, après dessiccation : il a pesé $0^{gr},110$. Il portait deux feuilles normales.

21 *juillet*. Le soleil restant a 13 centimètres de haut et deux feuilles normales très-pâles, longues de 2 centimètres sur 7 millimètres de largeur; à la même date, un des soleils

au régime du nitrate atteint une hauteur de 52 centimètres et porte onze feuilles normales d'un beau vert.

31 *juillet.* Deux petites feuilles très-pâles ont apparu ; la végétation est languissante.

22 *août.* On compte maintenant trois feuilles naissantes. La hauteur de la plante est de 20 centimètres ; la tige est très-grêle. La feuille la plus développée a toujours 2 centimètres de longueur sur 7 millimètres de largeur ; depuis le 21 juillet elle est restée stationnaire.

	gr
Après dessiccation la plante a pesé......	0,215
Le soleil mort le 4 juillet pesait........	0,110
	0,325

C'est environ quatre fois et demi le poids de la graine.

On peut comparer la végétation languissante et incomplète de l'helianthus dans un sol dénué de principes azotés assimilables à celle des graines extrêmement légères placées dans les mêmes conditions. Cependant le poids d'une semence d'helianthus est de 3 à 4 centigrammes ; c'est ce que pèse un grain d'avoine et dix fois plus que ne pèse une graine de cresson, qui, l'une et l'autre, donnent néanmoins naissance à des plantes bien chétives sans doute, quand elles croissent en l'absence de toute trace d'engrais, mais qui enfin atteignent le terme de la vie végétale, puisqu'elles reproduisent la semence d'où elles sont issues. Il y a par conséquent lieu de croire que la suspension de la végétation dans une plante née d'une graine mise dans un terrain stérile n'est pas uniquement la conséquence du peu de masse de cette graine, mais qu'elle dépend aussi du rapport de cette masse à celle que le végétal doit acquérir. Ainsi, comme je l'ai exposé dans un précédent Mémoire, une semence de mimulus pesant $\frac{1}{58}$ de milligramme, déposée dans du sable calciné mêlé de cendres, donne une plantule pourvue seulement de feuilles primordiales qui reste ainsi stationnaire pendant deux à trois mois, parce qu'il lui manque

le tissu azoté indispensable à son extension. Or, cette année, j'ai constaté qu'une graine de mimulus semée dans de la bonne terre de jardin produit une plante pesant, après dessiccation, $2^{gr},22$, c'est-à-dire renfermant plus de cent trente mille fois autant de matière organisée que la semence. J'ai trouvé aussi qu'une graine d'helianthus de 3 centigrammes donne, dans les mêmes circonstances, une plante qui, après avoir été séchée à l'air, pèse 1259 grammes, soit quarante-deux mille fois le poids de la graine. Sans doute, dans des terrains moins fertiles, l'helianthus n'aurait point atteint, à beaucoup près, une semblable croissance, mais alors même, et quelque faible que l'on imagine la quantité de matière nécessaire pour constituer ce qu'on pourrait appeler la *plante limite*, il est présumable qu'en dehors de toute intervention de fumier, cette plante ne trouve pas dans la graine les éléments du tissu azoté exigé par son organisme, comme cela arrive pour les haricots, le froment, l'avoine, et même pour le cresson.

Examen de la plante développée sous l'influence du nitrate de potasse.

L'effet du nitrate de potasse sur la végétation des soleils a été si manifeste et si prononcé, qu'il n'est pas possible de douter de l'assimilation de l'azote de ce sel. D'un autre côté, il est de la dernière évidence que les modifications survenues dans la constitution du nitre ont dû se réaliser dans l'intérieur de la plante, puisque le sable ne renfermait pas de matières putrescibles autres que celles que les racines pouvaient excréter, si tant est qu'elles en excrètent, et, dans tous les cas, on doit admettre comme démontré que le salpêtre, pour agir à la manière d'un engrais azoté, n'a nullement besoin d'être associé à du fumier.

Il restait à rechercher dans quelle proportion le nitre avait fourni de l'azote à la plante, ou, si l'on veut, combien de nitre avait été modifié pendant la végétation, et à

constater si la totalité de l'azote abandonné par le sel se trouvait fixée dans l'organisme. Il s'agissait, par conséquent, de soumettre à l'analyse la graine, la plante, le sol.

Dosage de l'azote, par la chaux sodée, des graines de soleil récoltées en 1854 au Liebfrauenberg.

Opéré sur onze graines pesant $0^{gr},328$.

Acide sulfurique normal équivalent à $0^{gr},04375$ d'azote.

Titre de l'acide :	Avant...	$33^{cc},6$	
	Après...	26,0	
	Différence...	7,6	équivalent à azote $0^{gr},0099$.

Pour 100 de graine, azote 3,02.

Dosage de l'azote dans les plantes.

Les plantes sèches ont pesé $6^{gr},685$, dans lesquelles il y avait :

Tiges très-ligneuses........	$3^{gr},990$
Racines.................	1,060
Feuilles.....	1,635
	6,685

Comme il était possible que les plantes renfermassent du nitrate de potasse, le dosage de l'azote a d'abord été fait par le procédé de la combustion à l'aide de l'oxyde de cuivre; malgré une colonne de cuivre très-divisé de plus de 2 décimètres de longueur, le gaz obtenu n'a pas été exempt de bioxyde d'azote, mais ce bioxyde a toujours été mesuré très-exactement en le faisant absorber par le sulfate de fer.

I. Le bicarbonate de soude employé au balayage des tubes avait été préparé dans mon laboratoire avec du carbonate préalablement purifié.

Opéré sur 1 gramme de matière formée de :

	gr
Tiges	0,597
Feuilles	0,244
Racines	0,159
	1,000

	cc	
Gaz obtenu	15,4	temp. 18°,2, bar. $0^m,7439$.
Après absorption par le sulfate de fer	14,0	
Bioxyde d'azote	1,4	
Oxygène à déduire	0,7	
Azote	14,7	
	13,5	à 0 degré et pression $0^m,76$; en poids $0^{gr},01705$.

II. Matière :

Tiges	0,597
Feuilles	0,244
Racines	0,159
	1,000

	cc	
Gaz obtenu	15,1	temp. 15°,3, bar. $0^m,733$.
Après absorption par le sulfate de fer	13,9	
Bioxyde d'azote	1,2	
Oxygène à déduire	0,6	
	14,5	
	13,4	à 0 degré et pression $0^m,76$; en poids $0^{gr},01672$.

III. *Dosage de l'azote par la chaux sodée.* — Matière :

	gr
Tiges	0,597
Feuilles	0,244
Racines	0,159
	1,000

Acide sulfurique normal équivalent à 0gr,04375 d'azote.

Titre de l'acide : Avant...	33,9 gr	
Après...	21,85	
Différence...	12,05	équivalent à azote 0gr,0156.

La proportion d'azote trouvée par le dosage à la chaux sodée est un peu plus faible que celle donnée par la combustion au moyen de l'oxyde de cuivre; cela provient probablement de ce que la petite quantité de nitrate qui se trouve dans la plante n'est dosée qu'incomplétement par la chaux sodée.

En résumé, l'azote trouvé dans 1 gramme de plante sèche a été :

I.	0,0170 gr	
II.	0,0167	
III.	0,0156	
	0,0493	azote dans 3 grammes de plante sèche.

Dans la totalité de la plante récoltée, pesant 6gr,685, azote 0gr,1099.

Dosage de l'azote dans le sol où se sont développés les heliauthus.

Après une dessiccation à l'étuve, le sable quartzeux débarrassé des fragments de racines

A pesé....................	167,90 gr	242gr,80.
Le pot à fleurs en terre cuite....	74,90	

Comme le sol devait renfermer le nitre que la plante n'avait pas absorbé, le dosage de l'azote a dû être fait par l'oxyde de cuivre, mêlé de cuivre très-divisé et ayant à sa suite une colonne de ce métal. Les analyses ont été exécutées dans des tubes de 1 mètre de longueur, à cause de la forte quantité de matière sur laquelle on opérait.

I. Pris le $\frac{1}{10}$ du sol et du pot à fleurs :

Sable.............	16gr,79	24gr,28.
Pot à fleurs........	7,49	

Gaz recueilli.............	4cc,6	temp. 17°,8, bar. 0m,0743.
Après absorption par le sulfate de fer...........	3,5	
Bioxyde d'azote...........	1,1	
Oxygène contenu.........	0,55	à déduire de 4cc,6.
Azote....................	4,05	
	3,71	à 0 degré et pression 0m,76; en poids 0gr,0047.

II. Opéré sur le $\frac{1}{5}$ du sol :

Sable.............	33gr,58	48gr,56.
Pot à fleurs.........	14,98	

Gaz recueilli.............	9cc,3	temp. 16°,3, bar. 0m,742;
Après absorption par le sulfate de fer.............	6,9	
Bioxyde d'azote..........	2,4	
Oxygène contenu.........	1,2	à déduire de 9cc,3.
Azote..................	8,1	
	7,47	à 0 degré et pression 0m,76; en poids 0,0094 (1).

III. Opéré sur le $\frac{1}{5}$ du sol :

Sable.............	33gr,58	48gr,56.
Pot à fleurs.........	14,98	

Gaz recueilli.............	9cc,0	temp. 16°,0, bar. 0m,739.
Après absorption par le sulfate de fer.............	5,6	
Bioxyde d'azote..........	3,4	
Oxygène contenu........	1,7	à déduire de 9cc.
Azote..................	7,3	
	6,7	à 0 degré et pression 0m,76; en poids 0gr,0085.

(1) On a pris pour le poids du centimètre cube d'azote 0gr,001263.

On a pour la teneur en azote du sol du pot à fleurs :

I. Dans le $\frac{1}{10}$	^{gr} 0,0047
II. Dans les $\frac{2}{10}$	0,0094
III. Dans les $\frac{2}{10}$	0,0085
Dans la moitié du sol ...	0,0226
Dans la totalité.........	0,0452

Comparons maintenant la quantité d'azote introduite à celle qui a été retrouvée dans la plante. D'abord pour évaluer aussi exactement que possible la proportion d'azote contenue dans les 6^{gr},685 de plante sèche, on doit éliminer le résultat obtenu par le dosage au moyen de la chaux sodée, le procédé ayant pu ne pas donner tout l'azote de la petite quantité de nitrate que devait naturellement renfermer un végétal soumis au régime suivi dans cette expérience; on a donc pour l'azote dosé dans la plante :

I. Matière 1 gramme; azote.....	^{gr} 0,0170
II. Matière 1 gramme; azote.....	0,0167
Dans 2 grammes.............	0,0337
Dans 6^{gr},685, azote	0,1126

La plante a reçu 1^{gr},110 de nitrate de potasse renfermant pour 100, 13^{gr},84 d'azote.

Les deux graines pesaient 0^{gr},062; elles contenaient, pour 100, 3^{gr},02 d'azote, on a ainsi :

Dans 1^{gr},110 de nitrate de potasse, azote...	^{gr} 0,1536	
Dans 0^{gr},062 de graines................	0,0019	
Azote donné		0^{gr},1555
Dans les 6^{gr},685 de plantes sèches, azote...	^{gr} 0,1126	
Dans les 242^{gr},80 de sol et pot...........	0,0452	
Azote trouvé......		0^{gr},1578
Différence		+ 0^{gr},0023

Ainsi, on a retrouvé dans la plante et dans le sol, à 2 milligrammes près, en plus, l'azote apporté par le nitrate de potasse (1).

Si la plante a puisé dans le nitrate tout l'azote que renfermait son albumine, sa caséine, elle a dû en absorber $0^{gr},8026$.

Or, comme chaque équivalent de nitrate en pénétrant dans l'organisme d'un végétal porte avec lui 1 équivalent d'alcali, il en résulte que les helianthus ont dû recevoir $0^{gr},3741$ de potasse, représentant $0^{gr},5504$ de carbonate. L'alcali introduit par le nitrate devait se trouver dans les cendres de la plante.

Dosage des cendres et détermination de leur richesse en alcali.

J'ai brûlé dans une capsule de platine, en ménageant la température afin d'éviter la fusion, 1 gramme de plante sèche dans lequel il entrait :

Tiges.........	0,597	1 gramme.
Feuilles.......	0,244	
Racines.......	0,159	

La cendre obtenue, parfaitement blanche, très-alcaline, a pesé $0^{gr},111$. Rapportant ce nombre aux $6^{gr},685$ de plante

(1) En n'éliminant pas le résultat obtenu par la chaux sodée, on aurait pour l'azote de la plante $0^{gr},1099$, et, par conséquent, pendant la végétation, au lieu d'un gain de 2 milligrammes, une perte de $0^{mg},4$. Si l'on fixait l'azote de la plante, uniquement par le résultat du dosage au moyen de la chaux sodée, la perte atteindrait 6 milligrammes; cependant la quantité d'azote dans 1 gramme de matière, déterminée par ce procédé, ne diffère que de 1 milligramme environ de celle obtenue par l'emploi de l'oxyde de cuivre; ici, cette différence est probablement due à la présence d'un peu de nitrate, et l'erreur qui en résulte est multipliée par 6. C'est pour atténuer autant que possible cette cause d'erreur que, dans un précédent Mémoire, j'ai recommandé de soumettre à l'analyse la totalité de la plante récoltée, ou tout au moins la moitié; si je n'ai pas suivi ce précepte dans la circonstance actuelle, c'est qu'il y avait lieu de déterminer les cendres de la plante.

sèche, on a $0^{gr},742$, pouvant certainement contenir $0^{gr},5504$ de carbonate de potasse; mais j'ai cru devoir déterminer l'alcali que renfermait la cendre de l'helianthus.

Les $0^{gr},111$ de cendres ont été mises avec 30 centimètres cubes d'eau dans un verre conique pouvant être fermé par un obturateur. Après avoir agité à plusieurs reprises, on a laissé digérer pendant vingt-quatre heures, puis il a été procédé au titrage de la liqueur alcaline.

La partie insoluble des cendres étant déposée, 10 centimètres cubes, le $\frac{1}{3}$ de la dissolution, ont été introduits dans un petit ballon, avec une pipette d'acide sulfurique normal équivalent à $0^{gr},1473$ de potasse. On a fait bouillir pour chasser l'acide carbonique, et, après avoir versé le mélange dans un verre, ajouté le nombre voulu de gouttes d'infusion de tournesol, on a titré.

Titre de l'acide : Avant...	$33^{cc},9$	
Après...	29,1	
Différence...	4,8	équival. à 0,0209 de potasse,

Soit $0^{gr},0627$ pour toute la dissolution, et, pour les $6^{gr},685$ de plante sèche, $0^{gr},4191$ d'alcali représentant $0^{gr},615$ de carbonate de potasse. D'après le nitrate absorbé par la plante, on n'aurait dû avoir que $0^{gr},5504$ de carbonate; la différence en plus est expliquée, au reste, par l'alcali qu'ont dû nécessairement fournir les cendres ajoutées au sable dont le sol était formé.

On a vu, d'après l'azote acquis pendant la végétation, que la plante avait dû absorber $0^{gr},8025$ de nitrate de potasse; comme on avait donné $1^{gr},110$ de ce sel, il devait en rester $0^{gr},3075$ dans le sol, mêlés aux sels provenant des cendres. J'ai recherché la quantité de substances salines restées dans le sable, de la manière suivante, en agissant sur le $\frac{1}{5}$ de la totalité.

Le sol, y compris le vase qui le contenait, consistait:

En sable........	167gr,90	le $\frac{1}{5}$.......	33gr,58
Pot à fleurs....	74,90	le $\frac{1}{5}$.......	14,98
	142,80		48,56

On a fait digérer les 48gr,56 de matières dans 142 centimètres cubes d'eau; 79cc,5 de la dissolution très-sensiblement alcaline, évaporés dans une capsule en platine, ont laissé un résidu salin légèrement coloré en brun, qui a pesé 0gr,038 après une forte dessiccation. Les 142 centimètres devaient donc en contenir 0gr,0679, et tout le sol cinq fois plus, c'est-à-dire 0gr,34. On aurait dû en obtenir seulement 0gr,31; mais ici encore devaient se rencontrer une partie des sels des cendres mêlées au sable au commencement de l'expérience. En ajoutant un peu d'eau au résidu salin recueilli dans la capsule de platine, et laissant évaporer, on a eu de belles aiguilles de nitrate de potasse dans une eau mère franchement alcaline.

Ce résultat peut être contrôlé en transformant en nitrate l'azote dosé dans le sol; on aura toutefois un nombre trop fort, parce que l'on convertira en acide nitrique la très-petite quantité d'azote appartenant à la matière organique disséminée dans le sable, et, quelque minime qu'elle soit, comme le rapport des équivalents de l'azote et du nitrate est :: 175 : 1262,3, le poids calculé du sel sera sensiblement surchargé.

On a trouvé dans le sol 0gr,0452 d'azote représentant 0gr,326 de nitrate de potasse; or, d'après la supputation fondée sur ce qu'il y aurait eu 0gr,8025 de nitre absorbé par la plante, il ne devait en rester dans le sol que 0gr,3075.

Malgré les différences que je viens de signaler entre les nombres donnés par le calcul et ceux trouvés directement, on peut, je crois, résumer comme il suit les faits précédemment exposés.

1°. L'azote du nitrate absorbé est assimilé par la plante.

2°. Pour chaque équivalent d'azote assimilé, l'helianthus

paraît avoir fixé dans son organisme un équivalent de potasse.

3°. On retrouve dans le sol à peu près en totalité le nitrate que la plante n'a pas absorbé.

4°. L'action du nitrate de potasse, très-prononcée dès le début de la végétation, se manifeste sans qu'il soit nécessaire d'ajouter au sol une matière organique putrescible.

Que se passe-t-il lorsque le nitrate a pénétré dans la plante? L'azote, avant d'entrer dans la constitution de l'albumine végétale, est-il transformé en ammoniaque suivant la réaction indiquée par M. Kuhlmann? C'est là une question que mes expériences ne sauraient résoudre.

Examen de la plante développée sans l'intervention du nitrate de potasse.

Dans l'expérience comparative où les helianthus ont végété en dehors de l'influence du nitrate de potasse, on a vu que deux graines pesant $0^{gr},068$ avaient produit deux plantes pesant $0^{gr},325$, après leur dessiccation.

Dosage de la plante au moyen de la chaux sodée. — On a opéré sur la totalité des plantes.

Acide sulfurique normal équivalent à $0^{gr},04375$ d'azote.

		cc	
Titre de l'acide :	Avant...	33,6	
	Après...	31,9	
	Différence...	1,7	équivalent à azote $0^{gr},0022$.

Dosage de l'azote, par la chaux sodée, dans le sol. — Opéré sur le $\frac{1}{10}$

	gr		
Le sable sec a pesé......	209,50	pris.....	20,95
Le pot à fleurs.........	91,50		9,15
	301,00		30,10

On a fait intervenir 2 grammes d'acide oxalique; 1 gramme

a été mêlé à la matière, l'autre gramme étant destiné au balayage du tube.

Acide sulfurique normal équivalent à $0^{gr},04375$ d'azote.

Titre de l'acide :	Avant...	$33^{cc},5$		
	Après...	33,0		
	Différence...	0,5	équivalent à azote	$0^{gr},00065$
	Correction pour l'acide oxalique....			0,00030
	Dans le $\frac{1}{10}$ du sol, azote..........			0,00035
	Dans la totalité.................			0,0035

Résumé.

Dans les plantes sèches, azote........	$0^{gr},0022$
Dans le sol......................	0,0035
	0,0057
Dans les graines, azote..............	0,0021
Gain en azote......................	0,0036

Dans cette expérience, l'azote acquis par une végétation continue pendant plus de trois mois à l'air libre et à l'abri de la pluie, n'a pas atteint 4 milligrammes.

Influence du nitrate de soude sur la végétation.

Le nitrate de soude étant aujourd'hui, en Europe, le seul nitrate employé en agriculture, j'ai dû examiner si, dans son action sur la végétation, il se comportait comme le nitrate de potasse. L'expérience a été faite sur du cresson alénois, et, comme points de comparaison, la plante a été cultivée simultanément : 1° dans de la terre de jardin; 2° dans du sable privé de matières organiques par une calcination à la chaleur rouge.

TROISIÈME EXPÉRIENCE. — *Végétation du cresson dans de la terre de jardin fortement fumée.*

Le 21 août 1855, j'ai semé vingt et une graines dans un pot contenant 5 litres d'excellente terre, qu'on a arrosée avec de l'eau de source. Dix graines levèrent. La végétation

suivit ses phases ordinaires. Le 7 octobre, alors que la plante commençait à fleurir, on l'enleva du sol. Le plant le plus élevé avait 15 centimètres, le plus petit 8 centimètres; tous portaient dix à douze feuilles. Les dix plants, après avoir été desséchés à l'étuve, ont pesé $1^{gr},580$, c'est-à-dire soixante-six fois le poids de la semence.

Dosage de l'azote. — Opéré sur $0^{gr},450$ de matière.

Acide sulfurique normal équivalent à $0^{gr},04375$ d'azote.

Titre de l'acide :	Avant...	$33^{cc},7$	
	Après...	22,1	
	Différence...	11,6	équivalent à azote $0^{gr},01506$.

Dosage des cendres. — Opéré sur $0^{gr},900$ de matière.

Les cendres obtenues après une combustion faite à une température peu élevée ont pesé $0^{gr},142$.

Dosage de la potasse dans les cendres.

Les $0^{gr},142$ de cendres ont été mises avec 20 centimètres cubes d'eau dans un vase en verre de forme conique et fermant par un obturateur. Après avoir fortement agité et laissé en repos pendant trente-six heures, on a procédé au *titrage* de la dissolution en opérant sur 10 centimètres cubes acide normal équivalent à $0^{gr},1473$ de potasse.

Titre de l'acide :	Avant...	$33^{cc},7$	
	Après...	33,0	
	Différence...	0,7	équivalent à potasse $0^{gr},0031$
Pour les 20 centimètres cubes de dissolution..			$0^{gr},0062$

On déduit de ces dosages que 1 gramme du cresson sec arrivé à la floraison, après une végétation d'un mois et demi dans de l'excellente terre de jardin, contient :

Azote...............	$0^{gr},033$		
Cendres.............	0,157	Alcali.	0,007

Conséquemment en six semaines l'azote acquis par les dix plants s'est élevé à $0^{gr},053$.

Ces cendres renfermaient beaucoup de carbonate de chaux, et elles n'étaient pas exemptes de sable.

QUATRIÈME EXPÉRIENCE. — *Végétation du cresson dans du sable ne contenant pas de matières organiques.*

Le 21 août 1855, vingt et une graines, pesant 0gr,05, ont été mises dans du sable calciné auquel on avait mélangé 0gr,20 de cendres alcalines et 1 gramme de cendres lavées. Douze graines ont levé. La végétation a eu lieu à l'air libre et à l'abri de la pluie. La plante a été arrosée avec de l'eau distillée saturée de gaz acide carbonique.

Le 7 octobre on a mis fin à l'expérience. Les plants n'ont pas atteint plus de 3 centimètres de hauteur; sur chacun d'eux on comptait quatre très-petites feuilles supportées par des tiges très-grêles. Quelques feuilles avaient une teinte rougeâtre, mais la plupart étaient d'un beau vert. Les douze plants desséchés ont pesé 0gr,110, trois fois et demi le poids des graines semées.

Les graines renfermaient 5 pour 100 d'azote (1).

Dosage de l'azote dans la plante desséchée.

Acide sulfurique normal équivalent à 0gr,04375 d'azote.

Soumis au dosage les 0gr,11 de plants récoltés.

Titre de l'acide :	Avant...	33cc,7	
	Après...	32,5	
	Différence...	1,2	équivalent à azote 0gr,0016.

Dosage de l'azote dans le sol où les douze plants de cresson se sont développés. — Opéré sur le $\frac{1}{3}$ de la matière :

Le sable sec a pesé......	200gr,85	le $\frac{1}{3}$....	66gr,95
Le pot à fleurs..........	94,10		31,33
	294,95		98,28

(1) Ces graines avaient été analysées à l'occasion des recherches qui font le sujet des deux précédents Mémoires.



Acide normal équivalent à $0^{gr},04375$.

Titre de l'acide :	Avant...	$\overset{cc}{33,7}$		
	Après...	32,7		
Différence...		1,0	équivalent à azote.	$\overset{gr}{0,0013}$
	Correction pour l'acide oxalique....			0,0003
	Dans le $\frac{1}{3}$ du sol, azote.............			0,0010
	Dans la totalité du sol...............			0,0030

Résumé de l'expérience.

Dans la plante sèche, azote...........	$\overset{gr}{0,0016}$
Dans le sol...........................	0,0030
	0,0046
Dans les 21 graines semées, azote......	0,0025
Gain en azote, en un mois et demi...	0,0021

En sept semaines de végétation il y aurait eu un gain d'azote de 2 milligrammes, mais ce nombre est probablement trop fort. Comme dans une série de mes recherches antérieures, j'avais disposé un pot à fleurs contenant du sable calciné, des cendres, sans y semer du cresson; le sable a été arrosé pendant toute la durée de l'expérience avec l'eau employée à l'arrosement des plants. Dans ce sable, qui avait le même poids que celui où le cresson s'était développé, l'analyse a indiqué $0^{millig},7$ d'azote, qu'on ne peut attribuer qu'à une influence de l'air. A la surface, le sable présentait des taches vertes, occasionnées par la présence d'une végétation cryptogamique que j'ai remise à notre savant confrère, M. Montagne, en le priant de vouloir bien l'examiner.

L'azote acquis par le cresson ne s'élève donc pas à plus de $0^{gr},0014$.

Cinquième expérience. — *Végétation du cresson sous l'influence du nitrate de soude.*

Dans du sable calciné, auquel on ajoute $0^{gr},15$ de cendres alcalines, j'ai semé vingt et une graines de cresson, le 21 août 1855. Le 28, seize graines étaient levées. Après la germination, la plante, dans tout le cours de l'expérience, a été arrosée avec de l'eau distillée saturée de gaz acide car-

bonique. Le 28 août on mit dans l'eau d'arrosement $0^{gr},02$ de nitrate de soude du Pérou purifié par cristallisation.

Du 29 août au 4 septembre, la plante a reçu $0^{gr},06$ de nitrate. Les feuilles étaient alors presque aussi développées que celle du cresson cultivé en terre de jardin.

Du 10 au 15 septembre, donné $0^{gr},04$ de nitrate. Les feuilles sont d'un beau vert, mais déjà elles présentent moins de surface que les feuilles du cresson en terre de jardin.

Du 17 au 20 septembre, donné $0^{gr},04$ de nitrate. Il y a sur chaque plant cinq feuilles bien développées comme sur le cresson en terre de jardin.

Du 22 septembre au 3 octobre, donné $0^{gr},06$ de nitrate. Quelques feuilles commencent à devenir jaunes; le même accident s'est produit d'une façon plus prononcée sur le cresson en terre de jardin. Toutes les feuilles primordiales sont décolorées et flétries; elles adhèrent à la plante.

9 *octobre*. Chaque plant porte huit à dix feuilles d'un vert foncé; elles ne diffèrent pas beaucoup en dimensionde celles du cresson en terre de jardin; elles sont plus résistantes, et leurs pétioles plus rigides. La plante a tallé; sa hauteur ne dépasse pas 5 centimètres. On comptait seize plants très-vigoureux qui, après avoir été desséchés à l'étuve, ont pesé :

	gr	
Tiges et feuilles........	0,609	$0^{gr},831$.
Racines..............	0,222	

Seize graines pesant $0^{gr},038$, la plante récoltée contenait vingt-deux fois le poids de la semence.

Dosage de l'azote dans la plante desséchée.

Bien que la plante dût contenir un peu de nitrate de soude, j'ai dosé l'azote par la chaux sodée.

Acide sulfurique normal équivalent à $0^{gr},04375$ d'azote.

I. Matière :

	gr	
Tiges et feuilles.......	0,196	$0^{gr},268$.
Racines.............	0,072	

Titre de l'acide : Avant...	33,8	
Après...	27,2	
Différence...	6,6	équivalent à azote 0,0085.

II. Matière :

Tiges et feuilles...... ..	0,196 gr	0gr,268.
Racines........... ..	0,072	

Titre de l'acide : Avant...	33,7 cc		
Après...	27,7		
Différence...	6,0	équivalent à azote	0gr,0078.
Dans la matière 0gr,536, azote.....			0gr,0163.

Dans les 0gr,831 de plantes récoltés, azote 0gr,0254.

Pour 100 de plante sèche, azote 3,06.

La proportion d'azote, ou si l'on veut la proportion d'albumine de légumine du cresson venu sous l'influence du nitrate de soude, est la même que celle trouvée dans le cresson cultivé dans une terre extrêmement fertile. On a pu remarquer que la même plante, développée dans du sable dénué de substances agissant comme engrais, ne renfermait, pour 100 parties, que 1,6 d'azote.

Dosage de l'azote dans le sol où le cresson s'est développé.

Le sable sec a pesé....	165,50 gr	la moitié....	82,75 gr
Le pot à fleurs.......	62,05		31,03
	227,55		113,78

L'analyse a été faite par l'oxyde de cuivre mêlé et suivi de cuivre métallique très-divisé.

Matière, 113gr,78. Gaz recueilli, 20 divisions du tube gradué. Température 11 degrés. Baromètre 0m,727.

Après l'absorption par le sulfate de fer.............	18	
Bioxyde d'azote...........	2	
Oxygène contenu.........	1	à déduire des 20 divisions
Azote.................	19	
	17,5	à 0 degré et pression 0m,76.

Cent divisions du tube mesureur représentant 20 centimètres cubes, on a :

Azote $3^{cc},5$.	En poids :	Pour la moitié du sol.	$0^{gr},00442$
		Pour la totalité.	$0,00884$

Comparaison de la quantité d'azote introduite dans l'expérience à celle trouvée dans la plante et dans le sol.

J'ai constaté que le nitrate de soude employé dans cette expérience retenait sur 100 : 1,7 d'humidité. Les $0^{gr},22$ de sel donné à la plante deviennent, par conséquent, $0^{gr},2163$.

Dans $0^{gr},2163$ de nitrate, azote. .	$0^{gr},0357$	Azote donné $0^{gr},0382$
Dans les 21 graines de cresson. . .	$0,0025$	
Dans les $0^{gr},831$ de plant. sèch. azote	$0^{gr},0254$	Azote trouvé $0^{gr},0342$
Dans le sol.	$0,0088$	
		Différence — $0^{gr},0040$

On retrouve ainsi dans la récolte, à $\frac{1}{9}$ près en moins, l'azote du nitrate de soude. Cependant, comme ce $\frac{1}{9}$ est exprimé par 4 milligrammes, il est possible que cette perte soit due à la destruction d'une certaine quantité de nitrate qui, dans cette circonstance, serait représentée par $0^{gr},024$, supposition d'autant plus admissible que, suivant M. Schloessing, de la matière végétale *morte* immergée dans une solution de nitrate, fait disparaître, à la longue, une partie du sel dissous.

Raisonnant ici, comme je l'ai fait lorsqu'il s'agissait du nitrate de potasse, on arrive à cette conclusion, que si le cresson a emprunté l'azote acquis au nitrate de soude, il a fallu qu'il absorbât $0^{gr},1428$ de ce sel, puisqu'il a fixé dans son organisme, $0^{gr},0235$ d'azote (1). Un équivalent d'azote engagé dans un nitrate entraînant avec lui 1 équivalent d'alcali, il s'ensuit que le cresson aurait assimilé $0^{gr},052$ de soude. Cette soude, la cendre de la plante devait la présenter

(1) Après avoir déduit des $0^{gr},0254$ d'azote de la plante, l'azote des graines.

à l'état de carbonate. En incinérant $0^{gr},268$ du cresson récolté, j'ai obtenu $0^{gr},029$ de cendres, soit $0^{gr},090$ pour toute la récolte : ces cendres pouvaient bien renfermer $0^{gr},052$ de soude; elles étaient très-alcalines, mais je disposais de trop peu de matière pour en doser l'alcali.

Si $0^{gr},1428$ de nitrate de soude ont été absorbés par la plante, il a dû rester $0^{gr},0735$ de ce sel dans le sol. En calculant le poids du nitrate tenu en réserve d'après l'azote dosé dans le sol, $0^{gr},009$, on trouve $0^{gr},054$. La différence est assez forte, mais quand on sait que 1 milligramme d'azote équivaut à 6 milligrammes de nitrate, on conçoit que cette différence dépende d'une erreur même très-légère qui affecterait la détermination de l'azote du sol. On s'est assuré, au reste, de la présence du nitrate de soude resté en réserve en lessivant le sable et le pot à fleurs. En agissant sur la moitié du sol :

Sable sec...........	$82^{gr},75$	$113^{gr},775$,
Pot à fleurs.........	31,025	

on a obtenu $0^{gr},075$ de matières salines, à peine colorées et alcalines; pour la totalité $0^{gr},150$, pouvant bien contenir les $0^{gr},0735$ de nitrate : l'excès est évidemment dû aux sels alcalins apportés par les cendres ajoutées.

Il me paraît résulter de ces recherches que les nitrates alcalins agissent sur la végétation avec autant de promptitude et peut-être avec plus d'énergie que les sels ammoniacaux. Ainsi, dans les expériences sur l'helianthus faites dans des sols de même nature, d'égal volume, dans des conditions atmosphériques identiques, à l'air libre, en arrosant avec la même eau, on a vu, par la seule intervention de 1 gramme de nitrate de potasse, la plante atteindre une hauteur de 50 à 72 centimètres; porter une fleur; faire entrer dans l'albumine végétale plus de 1 décigramme d'azote et produire en matière sèche cent huit fois le poids de la graine. La plante a fixé environ 3 grammes de carbone; c'est dire qu'elle a décomposé, pour s'en approprier la base, plus de 5 litres de gaz acide carbonique.

Maintenant que s'est-il passé en l'absence du salpêtre? L'helianthus s'est à peine développé; sa tige grêle portant deux ou trois feuilles d'un vert pâle; seulement 3 milligrammes d'azote ont été assimilés : par conséquent il ne renfermait pas sensiblement plus de tissu azoté qu'il n'en existait dans la graine. La plante sèche n'a pesé que cinq fois le poids de la semence, et, en trois mois d'une végétation languissante, il n'y a pas eu 4 décilitres de gaz acide carbonique décomposés.

Les résultats obtenus avec le cresson ne sont pas moins significatifs. Dans un sol stérile, la plante en sept semaines, à l'air libre, n'a pas acquis 2 milligrammes d'azote; après sa dessiccation elle ne pesait que trois fois autant que la semence, ayant assimilé, au plus, le carbone de 1 décilitre d'acide carbonique, bien qu'elle ait été arrosée avec de l'eau saturée de ce gaz.

Quelques centigrammes de nitrate de soude ont changé complétement la physionomie de l'expérience. La plante devint alors comparable à celle qui se développait dans un sol fumé; elle a pris 25 milligrammes d'azote, et pesé, sèche, vingt-deux fois autant que la graine d'où elle était sortie. En un mois et demi, le carbone acquis représentait 7 décilitres de gaz acide carbonique.

L'influence si manifeste des nitrates sur le développement de l'organisme végétal corrobore cette opinion émise dans un précédent Mémoire, que la décomposition du gaz acide carbonique par les feuilles est en quelque sorte subordonnée à l'absorption préalable d'un engrais fonctionnant à la manière du fumier de ferme; cet engrais, indifféremment, peut être de l'ammoniaque, une matière organique putrescible, un nitrate comme ces recherches l'établissent; il suffit que l'azote qu'il apporte soit assimilable, qu'il puisse, en un mot, concourir à la formation du tissu azoté du végétal.

La démonstration de ce fait, que le salpêtre agit très-favorablement sur la végétation, par suite de son absorption directe et sans le concours de substances susceptibles d'é-

prouver la fermentation putride, permet de comprendre pourquoi certaines eaux exercent sur les prés des effets extrêmement marqués, quoique souvent elles ne renferment que des traces à peine dosables d'ammoniaque. C'est que ces eaux contiennent ordinairement des nitrates qui concourent comme l'ammoniaque, mieux même que l'ammoniaque, à la production végétale (1).

Cette remarque a bien son importance; car, dans l'état actuel de l'art agricole, on peut soutenir que l'origine la moins contestable de la fertilité du sol arable réside dans la prairie irriguée. C'est là où sont concentrés dans les fourrages des éléments disséminés dans l'air et dans l'eau, lesquels, après avoir traversé l'organisme des animaux, passent, en grande partie, dans la terre labourée. Aussi quels qu'aient été les progrès de la culture dans une contrée, à moins d'une richesse de fonds toute particulière, on trouve qu'il y a toujours des prairies plus ou moins étendues annexées au sol

---

(1) Il y a cent quarante ans qu'on a trouvé des nitrates dans l'eau du lac de Tacarigua, près Maracay, dans l'Etat de Venuezela (Amérique méridionale). En 1770 Bergman découvrit du nitre dans l'eau des puits d'Upsal. En 1835, j'ai constaté la présence des nitrates dans l'eau des abondantes sources de Roye, près Lyon. En 1840, M. Dupasquier a dosé une très-notable proportion de nitrate de chaux dans l'eau de la source du Jardin des Plantes de Lyon. MM. Boutron-Charlard et O. Henry ont trouvé des indices de nitrates alcalins dans l'eau de la Seine et dans les eaux de quinze rivières qui entrent dans ce fleuve. En 1847, M. Sainte-Claire Deville a dosé des nitrates dans la Garonne, la Seine, le Rhin, le Doubs, le Rhône; dans la source d'Arcueil, près Paris; dans celle de Suzon qui alimente Dijon; dans les sources de Mouillère, de Billecul, d'Acier, de Brégil, situées toutes dans la proximité de Besançon. Les eaux des puits de cette dernière ville sont remarquables, dit M. Sainte-Claire Deville, par les quantités de nitrates qu'elles contiennent; aussi, les résidus solubles donnent-ils lieu, lorsqu'on les chauffe, à un dégagement considérable de vapeurs nitreuses.

M. Sainte-Claire Deville a trouvé 3^{millig},8 de nitrate de potasse dans 1 litre de l'eau du Rhin. Or, comme à l'époque des eaux moyennes le Rhin, à Lauterbourg, débite 1 106 mètres cubes par seconde, on voit qu'en adoptant cette donnée, le fleuve en vingt-quatre heures porterait à la mer 363 122 kilogrammes de nitrate, environ un million de quintaux dans une année.



livré à la charrue. L'exception ne se montre que là où il est loisible de se procurer les immondices des centres de populations, ou bien encore, là où parvient le guano ou le salpêtre du Pérou.

Il faut bien le reconnaître, la source des principes fertilisants est comprise dans d'étroites limites, et le plus souvent il ne dépend pas du cultivateur de la rendre plus abondante. A la vérité, on lui conseille d'augmenter son bétail pour obtenir plus de fumier; mais c'est, en fin de compte, lui conseiller d'avoir plus de prairies où se développe cette végétation assimilatrice qui donne sans cesse au domaine, sans en rien recevoir.

Sans doute, le bétail est un intermédiaire indispensable entre le pré et la ferme; mais quand, à l'aide des plus simples notions de la science agricole, on recherche comment il fonctionne au point de vue qui nous occupe, on trouve que, en réalité, il n'est pas un producteur mais bien un consommateur d'engrais. En effet, le bétail ne restitue pas, il ne doit pas restituer à la fosse à fumier tous les principes fertilisants qu'il consomme à l'étable, par la raison qu'il s'en approprie une partie, et cela au plus grand profit de l'éleveur. En présence de la difficulté qu'on éprouve, je dirai presque de l'impossibilité où l'on est de se procurer les engrais, on est conduit à se demander s'il ne serait pas possible de les créer en faisant entrer l'azote et certains sels dans des combinaisons utilement assimilables par les plantes; et, si la solution d'un problème que son importance et sa gravité élèvent à la hauteur d'une question sociale, peut paraître encore bien éloignée, on ne saurait méconnaître, cependant, que déjà la science a révélé plusieurs phénomènes qui sont de nature à ne pas faire désespérer du succès.

Ainsi, dans des conditions parfaitement déterminées, l'azote de l'air, en se combinant au carbone, entre dans la constitution d'un cyanure alcalin, qui, une fois déposé dans le sol, devient un foyer d'émanations ammoniacales.

La chaux phosphatée, si abondamment répandue à la sur-

face du globe, est transformée en un des éléments les plus actifs des fumiers, lorsqu'on lui a fait perdre, par un moyen chimique, la cohésion dont elle est douée.

L'oxygène de l'air, quand il a subi cette mystérieuse transmutation qui en fait de l'ozone, s'unit avec l'azote auquel il est mêlé, pour constituer, au contact d'un alcali, un engrais des plus énergiques, un nitrate. Un procédé capable de déterminer une rapide nitrification des éléments de l'atmosphère satisferait évidemment à la partie principale du problème. J'ajouterai que si, comme M. Schœnbein l'admet, l'ozone se manifeste toutes les fois que de la matière organique entre en putréfaction dans une terre humide convenablement aérée, il doit très-probablement se former du nitre aux dépens de l'azote de l'air dans un sol amendé avec du fumier de ferme.

Quelle que soit son origine, qu'il provienne de l'union des éléments de l'air, ou que, résultat de la combustion lente de débris organiques, il soit apporté par les eaux, le salpêtre ajoute incontestablement des principes azotés assimilables aux mêmes principes introduits avec le fumier. C'est par son intervention combinée à celle de l'ammoniaque de l'atmosphère qu'on peut expliquer comment dans la culture rationnelle, où l'on fume avec parcimonie, où l'épuisement du sol est atténué par un choix judicieux dans les rotations, l'azote, dans les produits récoltés, est généralement supérieur à l'azote des engrais (1).

La pluie est le véhicule de l'ammoniaque et de l'acide nitrique engendré dans l'atmosphère, mais on commet, je crois, une erreur manifeste, en supputant, d'après le

(1) Dans la *culture intense, forcée,* telle que l'industrie agricole est conduite à la pratiquer aujourd'hui en présence de la cherté du loyer de la terre, de l'augmentation dans le prix de la main-d'œuvre, des frais occasionnés par les perfectionnements apportés aux façons, l'intervention des éléments fertilisants provenant de l'atmosphère ne se fait plus sentir. Comme dans le jardinage, avec lequel la culture intense a plus d'une analogie, le sol en recevant du fumier en grand excès produit des récoltes dont l'azote n'atteint pas l'azote des engrais, ainsi que je l'établirai dans un travail spécial.

volume des eaux pluviales, ce que, en dehors des engrais, la terre reçoit de principes fertilisants. C'est supposer que 1 hectare de terrain ne reçoit pas d'autre eau que celle de la pluie qui tombe à sa surface. Mais les eaux vives pénètrent le sol par voie d'imbibition, d'infiltration, et, bien qu'elles aient la pluie pour origine, elles dissolvent ou elles entraînent dans leur parcours des matières utiles, la plupart renferment des nitrates ayant cet avantage sur les sels d'ammoniaque qu'ils restent, qu'ils persistent comme agents de fertilité alors même que l'eau qui les a introduits se dissipe par l'évaporation.

Malgré l'énergie avec laquelle un nitrate manifeste son action, on ne saurait l'accepter comme un engrais complet, puisque, en définitive, il apporte seulement de l'azote et un alcali; mais en l'associant à du phosphate de chaux divisé chimiquement, on obtiendrait vraisemblablement un composé possédant les qualités du guano avec plus de fixité dans l'élément azoté. En effet, d'un côté, le guano consiste essentiellement en un mélange intime de sels ammoniacaux et de phosphate de chaux dans un état de division approchant, s'il ne l'égale pas, de l'état de division chimique, et, de l'autre, il résulte des expériences rapportées dans ce Mémoire que les nitrates alcalins se comportent vis-à-vis des plantes comme des sels à base d'ammoniaque.

Dans la campagne prochaine, je me propose d'essayer dans la grande culture l'emploi d'un mélange de nitrate de soude et de phosphate de chaux amené à un état de division chimique; lorsque ces essais seront terminés, je m'empresserai d'en communiquer les résultats à l'Académie.

NOTE SUR L'ACTION CHIMIQUE QUI ACCOMPAGNE LA PRODUCTION DE L'ÉLECTRICITÉ DE TENSION DANS UN COUPLE VOLTAÏQUE;

PAR M. A. DE LA RIVE.

Après de longues et vives discussions sur l'origine de l'électricité voltaïque, les physiciens paraissent être mainte-

nant tous d'accord que la force électromotrice s'exerce non aux points de contact des deux métaux d'un couple, mais à la surface de contact entre ces métaux et le liquide électrolytique. Un second point sur lequel il y a encore accord, c'est que la force électromotrice ne se développe qu'autant que le liquide électrolytique renferme des éléments susceptibles d'agir chimiquement sur l'un au moins des deux métaux. Il n'est pas nécessaire que cette action chimique préexiste à la production de l'électricité, et celle-ci ne préexiste pas non plus à l'action chimique, mais les deux phénomènes sont simultanés. Ainsi une lame de zinc distillé parfaitement pur ne sera point attaquée, ainsi que je l'ai déjà démontré en 1830, en étant plongée dans une dissolution d'acide sulfurique; et cependant, si on la met métalliquement en contact avec une lame de platine plongée dans la même dissolution, elle se dissoudra rapidement dans le liquide en donnant naissance à un fort courant. Une lame de zinc ordinaire du commerce produira dans les mêmes circonstances un courant moins fort, quoiqu'il soit fortement attaqué dans la dissolution, même lorsqu'il n'est pas uni au platine. C'est que, dans ce cas, il existe dans le zinc des particules hétérogènes de fer, de plomb, de carbone, etc., qui, formant des couples moléculaires avec le zinc, produisent des courants superficiels donnant naissance à ce qu'on a appelé l'action locale. C'est à la disparition de ces particules hétérogènes que le zinc amalgamé doit la propriété de n'être, comme le zinc distillé, attaqué que lorsqu'il fait partie d'un couple. Il s'opère, en effet, dans cette amalgamation, une véritable dissolution de zinc pur dans le mercure, dissolution qui recouvre la surface du zinc d'une couche liquide d'amalgame, qui seule est en contact avec la dissolution acide.

On explique très-bien ce double fait que l'action chimique n'est ni antérieure, ni postérieure à la production de l'électricité, mais qu'elle est simultanée avec elle, en ad-

mettant, avec M. Schœnbein, que dès qu'une substance est plongée dans un liquide électrolytique susceptible de l'attaquer, chaque molécule de la substance polarise le filet moléculaire liquide qui lui correspond, de la même manière que sont polarisées les molécules d'un liquide électrolytique, au premier instant qu'elles sont interposées entre les pôles d'une pile voltaïque. Ainsi chaque molécule de la surface d'une lame de zinc immergée dans une dissolution d'acide sulfurique polarise la molécule du liquide en contact avec elle de façon que l'oxygène de cette molécule soit tourné du côté du zinc et l'hydrogène de l'autre côté; cette première molécule liquide polarisée polarise à son tour la suivante, et ainsi de suite. Il en résulte que chacune des molécules des filets liquides qui partent du zinc présente son oxygène négatif du côté du zinc et son hydrogène positif de l'autre côté, tandis que la molécule de zinc a son électricité positive du côté où elle est en contact avec la molécule de l'eau, et sa négative de l'autre. Cet état de polarisation ou de tension ne cesse qu'au moment où l'on fait communiquer entre eux le zinc et la dissolution au moyen d'un conducteur tel qu'un fil de platine. Alors l'électricité négative du zinc et la positive de celles des particules liquides qui sont en contact avec le platine se réunissent, et en même temps l'oxygène de la particule liquide en contact avec le zinc se combine avec lui, en donnant lieu à une neutralisation de leurs deux électricités contraires; l'hydrogène de cette première particule se combine de même avec l'oxygène de la seconde, et ainsi de suite, jusqu'à l'hydrogène de la particule en contact avec le platine qui se dégage à la surface de ce conducteur. En même temps que ces combinaisons s'opèrent, les électricités contraires des particules élémentaires se combinent de manière à constituer la chaîne et par conséquent le courant électrique.

Mais si, au lieu de faire communiquer ensemble le zinc et le liquide, on fait communiquer le zinc avec l'un des

plateaux d'un condensateur et une lame de platine plongée dans le liquide, avec le sol ou avec l'autre plateau du même condensateur, on charge le condensateur. Or dans ce cas, comme dans celui où il y a production d'un courant continu, il y a quatre phénomènes distincts, mais simultanés : 1° charge négative donnée au plateau du condensateur qui communique avec le zinc; 2° oxydation de la surface du zinc; 3° dégagement d'hydrogène à la surface du plateau; 4° écoulement de l'électricité positive dans le sol ou dans le plateau qui communique avec le platine.

J'ai réussi à démontrer l'existence d'une action chimique correspondante à la charge du condensateur en constatant que la lame de platine est polarisée positivement, ce qui prouve qu'il s'est dégagé un peu d'hydrogène sur sa surface. Dans ce but, je plonge dans un vase de verre isolé avec beaucoup de soin au moyen de supports en gomme laque, et rempli d'eau très-légèrement acidulée, deux lames de platine tenues par des manches isolants, et parfaitement décapées; je m'assure, au moyen d'un galvanomètre très-sensible, qu'elles ne donnent naissance à aucun courant, et que, par conséquent, elles ne sont point polarisées. Je plonge alors dans le même liquide une lame de zinc distillé ou bien amalgamé, tenue également avec un manche isolant, puis je fais communiquer cette lame avec un des plateaux du condensateur, tandis que l'autre plateau communique avec l'une des lames de platine. Je m'assure que le condensateur a été chargé; je réunis alors, au moyen du galvanomètre, la lame de platine qui a été mise en communication avec le condensateur, avec celle qui est restée isolée; et j'ai un courant prononcé qui indique par son sens que la première des deux lames a été polarisée positivement, et que, par conséquent, de l'hydrogène s'est dégagé sur sa surface. Le courant secondaire est très-fort quand on opère plusieurs charges et décharges successives du condensateur de la même manière, avant d'unir les lames de

platine ; mais une seule opération est cependant suffisante pour avoir un courant sensible. Il va sans dire qu'on obtient le même résultat en faisant communiquer avec le sol la lame de platine, au lieu de la mettre en communication avec le condensateur, pourvu qu'on ait soin de maintenir l'autre très-isolée.

Cette expérience, que j'ai répétée plusieurs fois toujours avec succès, prouve qu'il ne peut y avoir production d'électricité même de tension dans un couple voltaïque, sans qu'il y ait une action chimique correspondante. C'est qu'au fond la manifestation de l'électricité de tension exige déjà un mouvement; c'est une petite décharge ou mieux un élément de courant. Or l'élément de courant doit exiger déjà pour sa production une action chimique, bien faible à la vérité, mais qu'on peut, comme on le voit, rendre sensible. Rien ne prouve mieux, il me semble, la nécessité d'une action chimique correspondante dans la production de l'électricité voltaïque.

En donnant à l'expérience que je viens de décrire une forme un peu différente, je suis parvenu à rendre compte d'un fait que M. Foucault avait observé, et qu'il avait cru à tort être favorable à l'idée que les liquides ont pour l'électricité une conductibilité physique analogue à celle des métaux, indépendamment de leur conductibilité électrolytique. Voici ce fait :

Dans une auge rectangulaire sont disposées verticalement et à égales distances de 1 centimètre, onze plaques de cuivre enveloppées de baudruche ou de papier à filtrer; sur les bords de la caisse est posée une traverse en bois portant dix plaques de zinc amalgamées qui viennent s'intercaler parmi les cuivres. Toutes ces plaques, cuivre et zinc, sont séparées et ne communiquent entre elles que par le liquide acidulé que l'on verse dans l'auge, et dont le niveau s'élève très-peu au-dessus du bord libre des lames de cuivre ; les zincs seuls émergent par des prolongements étroits qui les

relient à leur support commun ; enfin les deux cuivres extrêmes sont mis en communication par le fil d'un galvanomètre. Lorsque les zincs occupent les milieux des cellules, le galvanomètre reste au o degré ; mais, dès qu'on imprime un déplacement à la traverse dans un sens ou dans l'autre, les zincs sont tous à la fois reportés du même côté, et il en résulte un courant qui va des cuivres les plus rapprochés aux zincs dans l'intérieur de l'auge, et par conséquent du cuivre le plus éloigné à celui qui en est le plus rapproché, au dehors de l'auge. Or il m'a été facile de prouver que cet effet ne tient qu'à ce que les cuivres sont tous polarisés positivement sur celles de leurs faces qui sont tournées du côté du zinc le plus rapproché.

En effet, si je prends deux lames de cuivre, ou mieux encore deux plaques de platine, que je les plonge aux deux extrémités d'une auge en verre bien isolée et remplie d'eau très-légèrement acidulée, en ayant soin que les fils conducteurs qui partent de ces plaques soient tenus par des manches isolants, je n'obtiens aucun courant au galvanomètre en le faisant communiquer avec ces fils conducteurs, quand les plaques ne sont pas polarisées; lors même que je plonge entre elles une lame de zinc tenue également par un manche isolant, soit que je mette la lame exactement entre les deux plaques de platine, soit que je la place tout près de l'une ou de l'autre. Si je fais communiquer la lame de zinc avec le sol ainsi que les deux plaques de platine, je n'ai encore aucun courant sensible, tant que je mets la lame de zinc bien exactement au milieu; mais, si je rapproche le zinc de l'une des plaques de platine, j'en obtiens un dans lequel cette plaque est positive. Il est évident que, dans ce cas, l'électricité négative du zinc étant déchargée dans le sol, la positive du liquide s'échappe par la plaque de platine la plus rapprochée, en dégageant sur sa surface l'hydrogène qui provient de la décomposition électrolytique de l'eau; cette légère couche d'hydrogène, en polarisant la

plaque, la rend positive par rapport à la plaque la plus éloignée qui, à cause de la plus grande étendue du liquide dont le zinc est séparé d'elle, n'a pas pu servir à la décharge. Il faut, pour rendre le phénomène plus sensible, envelopper le zinc de papier à filtrer, afin de pouvoir le rapprocher le plus possible, dans le liquide, de l'une ou de l'autre plaque de platine, tout en évitant le contact métallique. C'est une chose remarquable de voir qu'il suffit que la lame de zinc ou les deux plaques de platine soient isolées pour qu'il n'y ait plus trace de courant; seulement il faut bien s'assurer, avant chaque expérience, que les plaques de platine ne sont pas polarisées et, par conséquent, n'agissent pas sur le galvanomètre, quand elles sont seules dans le liquide.

Dans l'expérience de M. Foucault, les lames de cuivre communiquaient avec le sol au moyen de l'auge en bois dans laquelle elles étaient implantées, et les lames de zinc au moyen de la main qui faisait mouvoir la traverse à laquelle elles étaient fixées. L'expérience que j'ai décrite me semble donc fournir une preuve de plus, qui me paraît de quelque importance, en faveur soit de la théorie chimique de la pile voltaïque, soit de la presque identité qui existe entre l'affinité et la force électromotrice, laquelle ne semble qu'être une forme de l'affinité pouvant s'exercer à distance, suivant la remarque si juste de M. Faraday.

RECHERCHES SUR LE SESQUIOXYDE DE FER MODIFIÉ PAR LA CHALEUR;

Par M. L. PÉAN DE SAINT-GILLES.

Lorsqu'on étudie la nature des transformations isomériques que présentent certains corps, on reconnaît aisément que plusieurs d'entre elles constituent un état d'indifférence

chimique sous lequel le corps modifié perd, à un degré plus ou moins prononcé, la faculté d'exercer les affinités qu'il manifestait sous son premier état. Cette propriété remarquable, que Berzelius avait signalée dès 1819 (1) dans les oxydes de fer, de chrome, de zirconium et de rhodium, a depuis été indirectement confirmée par les travaux de M. Regnault (détermination des chaleurs spécifiques) (2) et de M. de Senarmont (reproduction artificielle des minéraux) (3). Dans ces dernières années, elle a excité au plus haut point l'attention des chimistes, par la belle découverte du phosphore rouge, due à M. Schrœtter, qui a montré qu'un corps peut affecter l'état d'indifférence ou de passivité chimique, sous l'influence d'une température peu élevée, ou même par l'intervention d'autres agents, tels que la lumière. Enfin, les expériences singulières de M. Schœnbein sur la production de l'ozone et sur la nature du fer rendu *passif*, peuvent à certains égards être rapprochées des précédentes, et semblent aussi donner l'exemple de deux états allotropiques sous lesquels les affinités de l'oxygène et celles du fer s'exercent avec des degrés d'intensité très-différents.

C'est à une action du même ordre que je pense devoir attribuer les modifications éprouvées par l'hydrate de sesquioxyde de fer, lorsqu'on le soumet à l'influence prolongée d'une chaleur de 100 degrés environ. Les propriétés toutes particulières que l'acétate ferrique manifeste à la température de l'ébullition, m'ont engagé à entreprendre l'étude de ce phénomène, et à le reproduire sur d'autres composés analogues, que je me propose d'examiner prochainement au même point de vue.

Avant d'exposer ces propriétés de l'acétate ferrique qui,

---

(1) *Théorie des proportions chimiques*, 1re édition (1819), page 81 ; 2e édit. (1835), page 53. *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XV, p. 251.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. I, p. 189.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXII, p. 144.

je le répète, ont été le point de départ de mes expériences, je présenterai quelques observations sans lesquelles il eût été difficile d'en saisir clairement le sens. Il s'agit d'établir que l'hydrate ferrique préparé par la voie humide subit, lorsqu'on le soumet au contact prolongé de l'eau bouillante, une véritable modification allotropique, qui est manifestée par la destruction presque totale de ses affinités les mieux caractérisées.

ACTION DE LA CHALEUR SUR L'HYDRATE FERRIQUE.

§ I. — *Hydrate non modifié.*

Cet hydrate, tel qu'on l'obtient par l'oxydation du fer en présence de l'eau (rouille), ou par la précipitation d'un sel ferrique au moyen d'un alcali, constitue, comme on sait, une base assez énergique pour se combiner directement aux acides les plus faibles. Voici quels sont ses caractères les plus essentiels.

1°. Sa couleur varie du jaune au brun ocreux, suivant qu'il a été préparé par l'une ou par l'autre des deux méthodes que j'ai indiquées (l'hydrocarbonate, d'un jaune plus clair que l'hydrate précipité, se rapproche de la nuance de la rouille; ordinairement il ne renferme pas plus de 4 à 5 pour 100 d'acide carbonique).

2°. Précipité du perchlorure de fer par l'ammoniaque caustique, il peut être obtenu à l'état de pureté, pourvu qu'on n'opère pas sur un poids considérable de fer (1 à 2 grammes), et qu'on prolonge suffisamment les lavages. Il est aisé d'apprécier le terme de ces lavages en portant l'hydrate à l'ébullition dans l'acide acétique, car la présence d'une très-faible proportion d'ammoniaque suffirait pour empêcher la dissolution d'être complète; cette dissolution est fortement colorée en rouge foncé, et présente les caractères communs aux sels ferriques.

3°. Mis en contact avec un mélange d'acide acétique et

de cyanoferrure de potassium, l'hydrate ferrique se transforme immédiatement en bleu de Prusse.

4°. Chauffé jusqu'au rouge sombre, l'hydrate sec présente un phénomène subit d'incandescence, dont l'apparence est celle d'une véritable combustion. Ce phénomène, que Berzelius a décrit avec soin, et sur lequel il a plusieurs fois insisté, signale le passage de l'oxyde ferrique à l'état indifférent. Après l'avoir subi, l'oxyde est devenu insoluble dans l'acide nitrique, même concentré, a pris une nuance d'un rouge assez vif, très-différente de celle qu'il offrait précédemment, et paraît en tout semblable, par ses propriétés, à l'oxyde naturel connu en minéralogie sous le nom de *fer oxydé rouge*. Enfin, sa capacité calorifique, contrairement aux lois générales, a subi une diminution notable, qui, dans l'opinion de M. Regnault, correspondrait aussi au phénomène d'ignition.

5°. La composition de l'hydrate précipité est représentée, d'après Berzelius, par $Fe^2O^3, (HO)^{1\frac{1}{2}}$, et les analyses que j'en ai faites m'ont donné le même résultat; il ne faudrait cependant pas se hâter de conclure que cette formule exprime nécessairement la relation des éléments de l'hydrate : car, pour obtenir des résultats constants, j'ai dû dessécher la substance dans le vide de la machine pneumatique, et il serait possible qu'à l'exemple d'un sel efflorescent, elle eût ainsi perdu une partie de son eau de combinaison. A l'appui de cette supposition, on peut observer que l'hydrate bien desséché dans le vide, peut absorber en vingt-quatre heures, au contact de l'air, une quantité d'eau presque égale à celle qu'il renfermait déjà. Quoi qu'il en soit, on obtient ainsi pour la proportion de l'eau combinée un minimum exprimé par 14,5 pour 100 du poids de l'hydrate sec.

§ II. — *Hydrate modifié.*

Lorsqu'on chauffe l'hydrate que je viens de décrire dans l'eau maintenue à 100 degrés pendant sept à huit heures, on observe dans ses caractères les changements suivants, que j'indiquerai en suivant le même ordre que ci-dessus.

1°. De jaune ocreuse, sa couleur est devenue rouge brique, et se rapproche tout à fait de celle que présente l'oxyde calciné.

2°. Il est à peine attaqué par l'acide nitrique concentré et bouillant. L'acide chlorhydrique concentré ne le dissout qu'à l'aide de l'ébullition, ou par une digestion très-prolongée.

Lorsqu'on verse de l'acide acétique ou une dissolution étendue d'acide nitrique ou chlorhydrique sur l'hydrate ferrique bien dépouillé d'alcali et chauffé à 100 degrés pendant un petit nombre d'heures, on voit le composé rouge disparaître à l'instant et produire une liqueur de la même nuance, très-colorée et paraissant limpide lorsqu'on l'interpose entre l'œil et la lumière, tandis que, vue par réflexion, elle semble tout à fait trouble. Cette liqueur singulière ne possède aucun des caractères communs aux sels ferriques; elle est précipitée par la plus faible trace d'un sel alcalin ou d'un sulfate, et laisse déposer, lorsqu'on la mélange d'acide nitrique ou chlorhydrique concentré, un nouveau précipité rouge et grenu qui disparaît par une simple addition d'eau distillée. Je reviendrai plus loin sur cette propriété qui dépend de plusieurs conditions particulières.

3°. Mis en contact avec un mélange d'acide acétique et de cyanoferrure de potassium, l'hydrate modifié ne se transforme pas en bleu de Prusse.

4°. Chauffé jusqu'au rouge, il ne présente jamais le phénomène d'incandescence et se comporte ainsi comme de l'oxyde déjà calciné, avec lequel on pourrait d'ailleurs le confondre par son aspect.

5°. Bien qu'après avoir subi l'action de l'eau bouillante, l'hydrate ferrique présente les mêmes caractères que l'oxyde calciné, il retient néanmoins en combinaison très-intime une certaine proportion d'eau. Dans le travail que j'ai cité plus haut, M. de Senarmont est parvenu à obtenir l'oxyde de fer anhydre en soumettant son hydrate au contact de l'eau, dans un tube fermé, chauffé à 180 degrés. Ce résultat important, qu'on produit bien à cette température, ne paraît devoir être atteint que très-difficilement, si même il est possible, lorsqu'on n'élève pas la chaleur du bain au-dessus de 100 degrés. L'hydrate $Fe^2O^3, (HO)^{1\frac{1}{2}}$, après deux à trois minutes seulement d'ébullition, perd, il est vrai, un tiers de l'eau qu'il renferme, et présente alors la composition Fe^2O^3, HO, déterminée par 10,1 pour 100 d'eau. En cet état, il est encore très-incomplétement modifié, car il régénère aisément le bleu de Prusse, et se dissout en grande partie dans l'acide nitrique. Lorsqu'on le maintient ensuite pendant plusieurs heures dans l'eau bouillante, sa composition ne varie plus, mais les symptômes de la modification se manifestent dès lors avec la plus grande netteté. En continuant à chauffer, on constate après un temps assez long une perte dans la quantité de l'eau combinée, mais cette perte n'augmente qu'avec beaucoup de lenteur, et, après plusieurs jours d'ébullition, j'ai trouvé que l'hydrate renfermait encore 7 à 8 pour 100 d'eau.

Voici l'exposé des résultats numériques que m'a fournis l'analyse de ces divers hydrates :

		Fe^2O^3	HO
Hydrate non modifié séché dans le vide..	I.	85,2	14,8
	II.	86,3	13,7
Hydrate incomplétement modifié par une ébullition de quelques minutes......	I.	89,3	10,7
	II.	89,8	10,2
Même hydrate chauffé pendant 7 heures.		90,1	9,9
Même hydrate chauffé pendant 20 heures.		91,6	8,4
Même hydrate chauffé pendant 3 jours. .		92,9	7,1

Il paraît résulter de ces observations que la formule Fe^2O^3, HO exprime tout au moins *la proportion maximum* de l'eau d'un hydrate dans lequel l'oxyde de fer subit à 100 degrés la modification allotropique qui le constitue à l'état indifférent ou passif. L'action de la chaleur sur l'acétate ferrique me fournira de nouveaux arguments à l'appui de cette conclusion, qui semble d'ailleurs confirmée par la comparaison des produits fournis par la nature. En effet, les oxydes de fer hydratés ont été divisés en deux espèces nettement distinctes (Dufrénoy, *Minéralogie*, t. II). La première renferme les espèces cristallisées, qui donnent une poussière brune dont la couleur rappelle celle de l'oxyde calciné ou modifié; leur analyse a montré qu'ils ne renferment pas plus d'un équivalent d'eau ou 10 pour 100 environ, à l'état de pureté. La seconde espèce comprend les hydrates amorphes, qui donnent une poussière jaune ocreuse ou couleur de rouille, et qui renferment au moins 14 à 15 pour 100 d'eau, c'est-à-dire un équivalent et demi, composition qui s'accorde avec celle de l'hydrate non modifié.

ACTION DE LA CHALEUR SUR L'ACÉTATE FERRIQUE.

L'acétate ferrique peut être préparé à l'état de pureté, lorsqu'on décompose l'acétate de plomb par le sulfate ferrique maintenu en très-léger excès. Du jour au lendemain, l'excès de sulfate que renferme la liqueur se précipite à l'état de sel basique, et celle-ci ne doit plus renfermer ni plomb, ni acide sulfurique; cette opération exige presque toujours des tâtonnements et demande à être suivie avec soin, car des traces d'un sel étranger altèrent les réactions de l'acétate de fer.

On parvient plus sûrement au but que je propose, en dissolvant dans l'acide acétique l'hydrate ou plutôt l'hydrocarbonate ferrique obtenu par voie de précipitation (1),

(1) L'hydrocarbonate précipité du sesquichlorure de fer par le carbonate

et lavé avec les précautions que j'ai indiquées plus haut. Cette méthode demande plus de temps que la première; mais elle offre plus de garanties pour la pureté du produit.

L'acétate, ainsi obtenu par l'emploi de liqueurs froides, est coloré en rouge vineux et présente tous les caractères des sels de fer au maximum. Lorsqu'on élève sa température jusqu'à un degré voisin de l'ébullition, sa coloration devient tout à coup quatre à cinq fois plus intense, et il dégage une odeur prononcée d'acide acétique, sans produire aucun dépôt. Le sel est alors devenu plus basique, et l'on s'en assure aisément en versant dans la liqueur un sulfate soluble ou même de l'acide sulfurique libre, qui en précipite à l'instant tout le fer à l'état de sous-sulfate jaune insoluble. Après le refroidissement, cet acétate basique persiste même en présence d'un excès d'acide, car il reste très-coloré et peut encore être précipité par l'acide sulfurique au bout de plusieurs heures. Un repos de quelques jours régénère l'acétate neutre avec ses propriétés ordinaires.

Le dédoublement de l'acétate ferrique en acétate basique et en acide acétique libre, coïncide d'une manière remarquable avec la décomposition éprouvée par l'hydrate ferrique qui perd rapidement un tiers de son eau combinée, lorsqu'on porte sa température jusqu'à 100 degrés. Les faits suivants montreront que les autres transformations opérées par la chaleur sur l'hydrate et sur l'acétate présentent toutes les mêmes relations.

Lorsqu'on soumet l'acétate à une ébullition rapide, il dégage constamment des vapeurs d'acide acétique, et au bout d'une demi-heure et environ, il laisse déposer tout le fer à l'état d'hydrate modifié. La présence d'une très-petite quantité d'un sel étranger suffit pour produire immédiatement ce dépôt, dès qu'on fait bouillir la liqueur;

---

de soude est moins volumineux et peut être lavé plus rapidement que l'hydrate précipité par l'ammoniaque.

cependant quelques sels font exception, notamment le nitrate de baryte et les acétates, nitrates et chlorures de fer au minimum, de plomb, de cuivre, de chrome et d'aluminium.

Si, au lieu de faire bouillir l'acétate ferrique, on le chauffe au bain-marie dans un vase bouché, en maintenant la température à près de 100 degrés, on voit, au bout de quelques heures, le liquide subir une transformation de plus en plus complète. Sa couleur devient peu à peu d'un rouge plus clair, sans diminuer d'intensité. Vu par réflexion, il paraît trouble et opaque; mais par transmission, et lorsqu'on l'examine sous un microscope pourvu d'un grossissement de deux cents fois en diamètre, il semble tout à fait limpide et homogène. Au goût, il a perdu la saveur métallique des sels de fer et ne présente plus que celle du vinaigre; si la chaleur du bain a été suffisamment prolongée, le cyanoferrure de potassium ne détermine plus dans la liqueur aucun précipité, et le sulfocyanure n'augmente pas l'intensité de sa couleur rouge. Une trace d'acide sulfurique ou d'un sel alcalin y détermine le dépôt de tout l'hydrate ferrique, coloré en rouge et insoluble à froid dans tous les acides. Les acides nitrique et chlorhydrique dilués ne produisent aucun changement dans la liqueur; mais si l'on emploie ces mêmes acides concentrés, ils précipitent à l'instant tout l'hydrate sous forme d'une poudre brun-rouge, grenue et facile à tasser. Cette poudre, décantée sur une plaque de porcelaine poreuse, forme, en se desséchant, un vernis brun et brillant qui, lorsqu'on l'introduit dans l'eau pure, disparaît promptement, produit des stries comme un sel qui se dissout, et régénère une liqueur rouge, limpide par transmission et trouble par réflexion, semblable enfin à l'acétate modifié. Cette liqueur ne présente pas de saveur sensible, bien qu'elle soit très-colorée; elle est seulement rendue un peu acide par l'eau mère qui imprégnait le dépôt. Elle peut être précipitée de nouveau par les acides ni-

trique et chlorhydrique concentrés; l'alcool ne la trouble pas et elle peut être congelée sans altération; mais la plus légère trace d'un sel étranger, l'addition même d'une eau calcaire suffit pour en séparer tout l'hydrate ferrique, que l'ébullition déposerait également.

Lorsqu'on précipite, soit par le carbonate de soude, soit par l'acide sulfurique, l'acétate modifié par l'action de la chaleur, on obtient un hydrate rouge-brun, exempt d'alcali ou d'acide sulfurique qui, chauffé jusqu'au rouge, ne présente pas le phénomène d'incandescence. Cet hydrate, après avoir été complétement lavé à l'eau distillée, présente encore la propriété de produire avec l'acide acétique le phénomène que je viens de décrire. Sa composition m'a paru se rapporter constamment à celle qu'exprime la formule

$$Fe^2O^3, HO$$

déterminée par 10,1 pour 100 d'eau. J'ajouterai, en terminant, que cet hydrate modifié perd la propriété de donner avec l'acide acétique une liqueur rouge, d'apparence laiteuse, lorsqu'il a été chauffé pendant trop longtemps à 100 degrés; j'ai constaté que dans ce cas il a été en partie déshydraté, et ne renferme plus un équivalent d'eau : cette propriété singulière paraît donc être un caractère tout spécial de l'hydrate Fe^2O^3, HO.

L'analyse de divers échantillons d'hydrate modifié, obtenus par les méthodes que j'ai indiquées, m'a fourni les résultats suivants :

	Fe^2O^3	HO
Hydrate précipité de l'acétate modifié, par le carbonate de soude..............	89,9	10,1
Hydrate précipité de l'acétate modifié, par l'acide sulfurique....................	90,0	10,0
Hydrate modifié directement (chauffé pendant 7 heures)...................	90,1	9,9
Composition calculée pour Fe^2O^3, HO....	89,9	10,1

Les faits qui précèdent peuvent être résumés de la manière suivante :

1°. L'action de la chaleur sur l'hydrate ferrique et sur l'acétate produit des résultats entièrement comparables; elle détermine d'abord une élimination partielle d'eau ou d'acide; puis, lorsqu'elle est prolongée, elle détruit peu à peu les affinités basiques de l'oxyde de fer, qui *paraît subir* une véritable transformation allotropique.

2°. La liqueur rouge-brique, limpide par transmission et trouble par réflexion, qui caractérise l'acétate modifié, ne paraît pas due à une combinaison chimique que l'influence prolongée de la chaleur produirait entre les éléments de l'hydrate ferrique et ceux de l'acide acétique. A ce sujet, je rappellerai que cette liqueur, remarquable par l'anomalie de ses propriétés physiques, peut être immédiatement formée par synthèse, lorsqu'on mélange l'hydrate déjà modifié à 100 degrés avec les acides acétique, chlorhydrique ou nitrique étendus d'eau; or on ne saurait guère admettre que ces acides ainsi dilués se fussent combinés à l'hydrate, car si on leur substitue un acide plus énergique, tel que l'acide sulfurique, on précipite un dépôt d'hydrate insoluble qui n'en renferme pas une trace appréciable. Il semblerait plutôt que l'acide acétique exerce sur l'hydrate une action purement mécanique, en divisant à l'extrême les particules insolubles et simulant ainsi une dissolution véritable. Beaucoup de chimistes expliquent déjà de cette manière l'apparente dissolution du bleu de Prusse dans l'acide oxalique, et l'on conviendra du moins que l'opinion contraire serait bien difficilement justifiée au point de vue des affinités chimiques.

Les exemples de modifications allotropiques analogues à celle que j'ai étudiée dans l'oxyde de fer, peuvent, dès à présent, être appliqués à d'autres oxydes. Tout récemment, M. Walter Crum (1), dans un travail très-étendu sur

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie,* tome XIII, page 156. *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, tome XLI, page 185.

l'acétate d'alumine, a signalé certaines propriétés de ce composé qui offrent de frappantes analogies avec celles que m'a présentées l'acétate ferrique. Par l'action prolongée d'une chaleur de 100 degrés, il a produit un dédoublement complet des éléments du sel, et a obtenu une liqueur limpide, qui renfermait l'alumine combinée à deux équivalents d'eau; cet hydrate avait perdu toutes ses affinités basiques et, au contact d'une trace d'acide sulfurique ou d'un alcali, se séparait sous la forme d'une gelée transparente, insoluble à froid dans la potasse comme dans les acides. Après avoir reproduit ces caractères de l'acétate d'alumine modifié, j'ai voulu m'assurer s'ils correspondent aussi à une modification allotropique de l'alumine hydratée, et dans ce but j'ai chauffé à 100 degrés, au contact de l'eau, l'hydrate obtenu par voie de précipitation; après vingt heures d'ébullition, il était devenu, comme l'alumine calcinée, insoluble dans les acides et dans la potasse, et renfermait encore 26,6 pour 100 d'eau. La formule $Al^2O^3, 2HO$ exige 26,1. Il offrait donc la même composition que l'hydrate extrait de l'acétate par M. Walter Crum, et prêtait à un nouveau rapprochement entre les propriétés toujours si comparables de l'alumine et du peroxyde de fer.

L'hydrate et l'acétate chromique ne subissent pas de transformation semblable à la température de 100 degrés; les sels de chrome ne sont même pas précipités à l'ébullition par les acétates alcalins; mais j'ai observé que les dissolutions d'iridium paraissent se comporter comme celles du fer, et laissent déposer tout le métal à l'état d'oxyde hydraté.

Jusqu'à présent, je n'ai pas étendu mes recherches à d'autres oxydes; mais j'ai tout lieu de supposer que plusieurs de ces composés peuvent fournir des combinaisons isomériques qui présentent les caractères spéciaux de l'état indifférent ou passif. En effet, si l'on compare les propriétés de certains hydrates métalliques avec celles des oxydes

anhydres qu'ils produisent par calcination, on constate aisément des différences si tranchées, qu'une simple perte d'eau combinée les expliquerait difficilement. Sans aborder ici la question essentielle, mais compliquée, des affinités chimiques, je rappellerai quelques exemples bien connus où certains oxydes manifestent ces différences jusque dans leur couleur :

Oxydes.	Hydratés.	Calcinés.
Protoxyde de manganèse....	Blanc rosé	Vert d'herbe.
Protoxyde de fer..........	Blanc verdâtre.	Noir.
Protoxyde de cobalt.......	Rose	Gris foncé.
Protoxyde de nickel.......	Vert-pomme.	Gris cendré.
Protoxyde d'étain.........	Blanc.	Brun noir.
Oxyde de cadmium........	Blanc.	Brun.
Protoxyde de cuivre.......	Jaune.	Rouge.
Deutoxyde de cuivre.......	Bleu clair.	Noir.
Sesquioxyde de cérium.....	Jaune clair.	Rouge clair.
Sesquioxyde de fer	Jaune ocreux.	Rouge brun.
Sesquioxyde de chrome	Bleu grisâtre.	Vert d'herbe.
Oxyde de bismuth.........	Blanc.	Jaune.

C'est sans doute à une cause semblable qu'il faut rattacher les faits curieux observés par M. Millon (1), qui a produit des iodates cuivriques isomères, dans lesquels le cuivre est combiné tantôt sous la forme de l'hydrate bleu, tantôt sous celle de l'oxyde noir; j'ai signalé moi-même un fait analogue dans la constitution des deux sulfites cuivroso-cuivriques (2), et M. Balard a bien voulu émettre à ce sujet une opinion qui tend directement à justifier l'hypothèse que je présente (3).

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome IX, page 424.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXXVI, page 25.

(3) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, tome XXXVIII, page 346.

OBSERVATIONS SUR L'ABSORPTION DE L'AMMONIAQUE ET DES AZOTATES PAR LES VÉGÉTATIONS CRYPTOGAMIQUES (1);

PAR M. A. BINEAU,
Professeur à la Faculté des Sciences de Lyon.

Dans le cours de mes études chimiques sur les pluies et sur l'atmosphère, plusieurs circonstances m'ont amené à remarquer les effets des végétations cryptogamiques sur les composés ammoniacaux.

D'abord, après les vacances de l'année dernière, ayant repris des liquides où j'avais dosé l'ammoniaque trois à quatre mois auparavant, et les ayant soumis à de nouveaux essais, j'y ai observé une diminution de cet alcali partout où des êtres organisés blanchâtres s'étaient développés, tandis que j'ai retrouvé des proportions d'ammoniaque sensiblement identiques à celles qu'avaient accusées mes observations antérieures dans les liqueurs où n'apparaisait aucune production organisée.

Il y a peu de temps, mon attention a été fixée de nouveau sur des faits analogues par suite des particularités que m'ont offertes les eaux pluviales recueillies à Oullins par notre excellent confrère M. Lortet, qui a depuis plusieurs mois la complaisance d'en faire pour moi la récolte et de me l'expédier tous les huit ou quinze jours. En effet, à partir du commencement de mai, un brusque changement eut lieu dans la composition de ces eaux, où mes expériences avaient toujours constaté jusque-là des quantités d'ammoniaque assez notables pour être très-facilement appréciées; l'alcali aérien y disparut totalement, et cette situation persévéra pendant la durée du mois. J'en fis la remarque à M. Lortet, qui m'apprit alors que le flacon servant de

(1) Communiqué par M. Boussingault.

récipient pour nos eaux avait commencé, vers l'époque mentionnée, à présenter de ces produits organisés verdâtres dont le développement devient si fréquent sous l'influence de la température des saisons chaudes et de la lumière. Chaque fois que notre confrère avait transvasé l'eau contenue dans le flacon récipient, il avait eu soin d'en détacher le mieux possible les corpuscules verts. Mais ils ne tardaient pas à s'y reproduire.

Dans ces derniers temps j'ai fait des études spéciales au sujet de l'action des algues sur les sels ammoniacaux et sur les azotates, tenus en dissolution dans l'eau environnante. J'ai opéré, d'une part, sur l'algue que sa singulière texture réticulaire m'a fait aisément reconnaître pour l'*Hydrodiction pentagonale*, et, d'une autre part, sur une conferve aux longs filaments vert intense, qui provenait du bassin placé sur la place Sathonay au pied de la statue de Jacquard, et qui paraît être la *Conferva vulgaris*.

Des quantités jugées à l'œil égales entre elles de chacune des deux espèces d'algues mentionnées furent enfermées dans des flacons à l'émeri bien bouchés, d'un peu plus d'un demi-litre, avec 250 centimètres cubes d'eau contenant 12 millioniêmes d'ammoniaque ajoutée à l'état de chlorhydrate et une quantité un peu moindre d'azotate de chaux. Les flacons furent ensuite exposés, les uns sur une fenêtre où ils recevaient les rayons du soleil jusqu'à 11 heures, et les autres dans le voisinage, de façon à s'échauffer environ au même point tout en restant dans l'obscurité.

L'expérience fut continuée pendant dix jours. Après ce temps, le liquide de chaque flacon fut filtré, en rejetant les premières portions écoulées, de peur qu'elles n'eussent été modifiées par le filtre, et la dernière moitié de la liqueur fut soumise à un essai ammonimétrique.

Il en est résulté les données suivantes :

	DANS L'EAU OU AVAIT SÉJOURNÉ			
	L'HYDRODICTION.		LA CONFERVE.	
	A la lumière.	A l'obscurité.	A la lumière.	A l'obscurité.
Ammoniaque accusée par l'essai de 1 décilitre................	millig 0,34	millig 0,70	millig 0,64	millig 0,90
On en déduit:				
Ammoniaque du liquide total...	0,85	1,75	1,6	2,25
Ammoniaque absorbée par la plante......... 3 — 0,85 =	2,15	1,25	1,4	0,84

Ainsi, au soleil, l'hydrodiction avait fait disparaître presque les trois quarts de l'ammoniaque existant primitivement autour d'elle, et la conferve, près de la moitié; à l'obscurité, l'absorption de la base alcaline fut environ moitié moindre.

D'ailleurs, dans aucun des liquides des quatre flacons où les plantes avaient végété, il ne resta la moindre trace appréciable d'azotate.

Un dégagement notable de bulles gazeuses s'était, comme d'habitude, manifesté sous l'influence des rayons solaires autour des plantes mises en expérience.

Les deux échantillons d'hydrodiction employés à l'expérimentation, ayant été abandonnés à la dessiccation à l'air libre, se trouvèrent peser l'un $0^{gr},40$, et l'autre $0^{gr},35$. Le premier, qui avait reçu l'insolation, avait été blanchi dans ses parties les plus exposées aux rayons du soleil; le second n'avait pas été modifié dans son aspect; l'un et l'autre avaient communiqué à l'eau une odeur de marécage qui passa à la distillation. Quant à l'autre espèce d'algue, enlevée à ses habitudes d'un séjour dans de l'eau continuellement renouvelée, elle avait grandement souffert, car elle commençait à entrer en putréfaction, surtout dans le flacon qui

était demeuré dans l'obscurité. Pour elle, l'épreuve avait duré trop longtemps.

J'ai plus tard expérimenté de nouveau avec cette conferve d'une manière un peu différente. Comme précédemment, j'en fis plusieurs parts, égales en apparence autant que possible; leur poids était d'environ 15 grammes, quand elles étaient imprégnées d'eau, et de 3 grammes à l'état sec. Trois d'entre elles furent placées dans des flacons à l'émeri de 7 à 8 décilitres renfermant $\frac{1}{2}$ litre d'eau ordinaire additionnée d'azotate d'ammoniaque dans la proportion de 250 millionièmes, ce qui correspond à $\frac{53}{1000000}$ d'ammoniaque et à $\frac{169}{1000000}$ d'anhydride azotique. L'eau contenait d'ailleurs déjà 2 à 3 millionièmes de cet acide, avant l'addition de l'azotate ammoniacal. L'un des trois flacons resta dans l'obscurité; un autre fut abandonné à la lumière diffuse; le troisième reçut tous les matins les rayons directs du soleil, qui brilla chaque jour de la période pendant laquelle se firent les expériences. Enfin j'exposai aux rayons solaires deux assiettes, dont l'une contenait uniquement le même liquide que les flacons, tandis qu'un échantillon de conferve se trouvait en outre dans la seconde. L'évaporation fut très-active dans ces assiettes; mais de l'eau distillée fut ajoutée de temps en temps pour remplacer celle qui se volatilisait.

L'expérimentation ayant été ainsi disposée, je prélevai à différents jours successifs, dans chaque flacon, un ou deux centilitres de liquide, afin d'en faire l'examen analytique. Voici les changements consécutifs qu'indiqua l'analyse.

Sur 26 milligrammes d'ammoniaque contenus d'abord dans chacun des flacons, il en disparut :

	Au soleil.	A la lum. diffuse.	A l'obscurité.
	millig	millig	millig
Au bout de douze heures ..	+ 1	6	2 à 3
Après trois jours....... ..	+ 2	8	7
Après cinq jours........ ..	+ 2	9	6
Après sept jours..........	— 4	4	5

Ainsi, sous l'influence de l'insolation, la dose de l'ammoniaque, après avoir presque insensiblement décru les premiers jours, se montra stationnaire du troisième au cinquième et augmenta ensuite au point de dépasser la quantité primitive, ainsi que l'indique le signe — placé devant le résultat inscrit dans le tableau; mais une destruction rapide eut lieu dans l'acide azotique.

Celui-ci, dont la quantité initiale était de 86 milligrammes, disparut à peu près de la manière suivante :

	Au soleil.	A la lum. diffuse.	A l'obscurité.
	millig	millig	millig
Au bout de douze heures. .	4 à 5	4 à 5	3 à 4
Après trois jours.	86	15 à 20	15 à 20
Après cinq jours.	86	35 à 40	50 à 60
Après sept jours.	86	86	86

Même après les sept jours d'expérience, la plante placée à la lumière diffuse s'offrait avec ses apparences normales. Dans le flacon laissé à l'obscurité, la fermentation putride, qui ne se manifesta pas le cinquième jour, se révélait ostensiblement le septième. Enfin le flacon exposé au soleil commença dès le cinquième jour à exhaler une odeur putride, rappelant celle du chou pourri; la plante, qui avait pâli les premiers jours de l'expérience, commençait donc à passer à la fermentation putride. A la fin de la semaine, la décomposition semblait faire tomber une partie des filaments de la conferve en lambeaux. Aussi a-t-on remarqué qu'elle a développé 6 milligrammes d'ammoniaque entre le cinquième et le septième jour, finissant ainsi par accroître de 4 milligrammes la dose primitive de cette substance. Compare-t-on les faits qui viennent d'être exposés avec ceux qui se sont produits dans la première série d'observations à l'égard de la même conferve, on remarque des différences saillantes provenant peut-être de la surabondance de l'azotate d'ammoniaque dans les derniers essais. Elles se

sont spécialement manifestées sous l'influence des rayons solaires. La décomposition putride s'est emparée alors bien plus rapidement de la plante que dans la première série d'expériences.

Ce résultat d'ailleurs n'a-t-il pas été occasionné plutôt par la chaleur que par la lumière? C'est ce que tendraient à faire croire les effets observés à l'égard de la conferve placée également au soleil, mais dans un vase large et ouvert, où l'évaporation atténuait l'échauffement. Celle-ci n'a donné aucune indication de souffrance. Le liquide qui l'accompagnait perdit dès le premier jour environ le tiers de son azotate. L'ammoniaque aussi y décrut fortement; mais il en fut de même dans l'assiette voisine qui n'avait reçu aucune plante : ce fut sans doute la conséquence d'une volatilisation opérée avec l'intervention du carbonate de chaux.

En résumé, des faits que j'ai exposés découlent les conséquences suivantes :

1°. La démonstration du fait d'une absorption ou d'une décomposition de sels ammoniacaux effectuée par des plantes avec une intensité analogue à celle qui s'observe dans l'élaboration de l'acide carbonique, et n'ayant rien de comparable avec ce qui a été signalé jusqu'ici au sujet des matières salines, qu'on voyait généralement être absorbées bien moins abondamment que leurs dissolvants;

2°. L'aptitude des algues à faire disparaître également les azotates des eaux au sein desquelles elles végètent, soit qu'elles s'assimilent directement l'azote de ces sels, soit qu'elles déterminent son passage à l'état d'ammoniaque, prête à concourir à leur nutrition;

3°. L'efficacité que peut avoir la lumière pour faciliter l'élaboration des composés azotés par des végétaux verts, aussi bien que celle de l'acide carbonique.

Les effets remarqués à l'égard de quelques espèces appartenant aux derniers échelons du règne végétal se produisent-

ils pareillement avec des plantes d'organisation plus parfaite? Sont-ils de nature à constituer une loi générale de physiologie végétale? Le temps m'a manqué pour examiner ces importantes questions. Mais je tâcherai d'en reprendre plus tard l'étude expérimentale que mes occupations me forcent d'abandonner pour le moment.

SUR QUELQUES MATIÈRES SUCRÉES;

PAR M. MARCELLIN BERTHELOT.

Occupé depuis plusieurs années de recherches sur les substances analogues au sucre et à la glycérine, j'ai eu occasion d'examiner divers principes immédiats nouveaux, et de soumettre à une étude comparée la plupart des matières sucrées connues jusqu'à ce jour. Ces matières ont été assemblées jusqu'ici plutôt au hasard, et comme par accident, que par une connaissance approfondie de leurs propriétés communes. Cependant j'espère montrer, dans un autre Mémoire, que les principes immédiats sucrés constituent une famille naturelle de composés carbonés, au même titre que les alcools ou les acides gras.

Le présent travail a pour objet :

1°. L'étude du principe cristallisable de la manne d'Australie, principe que je désignerai sous le nom de *mélitose;*

2°. L'étude de la *pinite*, substance cristallisable produite par le *Pinus lambertiana* (Californie);

3°. L'examen de certaines matières sucrées cristallines extraites du cidre, des fruits du *Cactus opuntia,* de la manne des îles du cap Vert et de la manne de Briançon.

I. *Mélitose.*

1. La manne d'Australie est une exsudation sucrée produite à Van Diemen par diverses espèces d'Eucalyptus; elle se présente en petites masses blanches, arrondies, peu cohérentes, grenues à la surface, d'un goût douceâtre, analogue

à celui de la manne ordinaire. Virey a signalé ce produit dès 1832 (*Journal de Pharmacie*, 2e série, tome XVIII, p. 705).

M. Johnston (1) a examiné la manne d'Australie en 1843; il en a extrait, soit par l'eau, soit par l'alcool, un principe cristallin et sucré auquel il assigne la formule suivante :

$$C^{24} H^{28} O^{28},$$

identique avec celle du glucose. La chaleur en sépare une certaine quantité d'eau (2). Ce principe est précipité par la baryte et par l'acétate de plomb ammoniacal. Les indications qui précèdent sont les seules que M. Johnston ait publiées sur le sucre d'eucalyptus; il n'a pas examiné si ce corps était fermentescible.

2. Grâce à l'obligeance du représentant de l'Australie à l'Exposition universelle, j'ai pu me procurer quelques échantillons de la manne d'eucalyptus (40 à 50 grammes environ), et faire une étude nouvelle de son principe cristallisable. Les résultats essentiels de cette étude peuvent être résumés en deux mots :

1°. Ce principe immédiat, que je proposerai de désigner sous le nom de *mélitose*, présente la plupart des réactions du sucre de canne; il serait presque impossible de distinguer ces deux matières à l'état de dissolution.

---

(1) *Philosophical Magazine*, juillet 1843, page 14; BERZELIUS, Rapport annuel, présenté..... le... 1844, traduction française, page 254. Th. Thomson avait déjà examiné cette manne.

La manne d'*Eucalyptus dumosa*, étudiée en 1849 par M. Th. Anderson, paraît distincte de la précédente; elle n'a pas fourni de principe sucré cristallisable. (*Journal de Pharmacie*, tome XVI, pages 236 et 238.)

(2) D'après M. Johnston, ce principe chauffé brusquement à 100 degrés fond et perd 11,2 d'eau (5HO). Maintenu à 82 degrés, il dégage sans fondre 15,9 d'eau (7 HO), perte qui ne peut être dépassée même à 150 degrés; seulement le corps déshydraté fond à 132 degrés. Dans cet état, il attire l'humidité de l'air et recristallise spontanément. Enfin, chauffé à 146 degrés avec de l'oxyde de plomb, il perd encore un peu plus d'eau (2HO).

Mes observations ne coïncident pas exactement avec celles de M. Johnston, relativement à ces pertes d'eau.

2°. A en juger par les seules épreuves de décomposition, le mélitose paraît formé par l'union à équivalents égaux de deux composés isomères dont un seul est fermentescible ; l'autre composé ne fermente pas, et, par ses propriétés générales, il vient se ranger à côté de la sorbine.

3. J'ai isolé le mélitose en traitant par l'eau et le noir animal la manne d'Australie, abandonnant la dissolution à l'évaporation spontanée, comprimant les cristaux formés et les faisant recristalliser.

Le mélitose se présente sous forme d'aiguilles entrelacées d'une extrême ténuité ; on ne les distingue bien qu'au microscope. Le goût de cette substance est très-légèrement sucré. Sa solubilité dans l'eau est comparable à celle de la mannite ; aussi ses dissolutions cristallisent jusqu'au bout sans devenir sensiblement sirupeuses : elles présentent une certaine tendance à se couvrir de moisissures. Dissous dans une petite quantité d'eau, le mélitose n'est pas précipité par l'alcool ordinaire.

4. Le mélitose séché à 100 degrés renferme :

C............	39,6
H............	6,8

La formule

$$C^{24} H^{24} O^{24}$$

exige :

C............	40,0
H............	6,7

Séché à froid et a l'air libre, il perd à 100 degrés 9,2 d'eau en éprouvant une demi-fusion. D'après la formule

$$C^{24} H^{24} O^{24} + 4 HO,$$

une perte de 4HO répond à 9,1 d'eau.

Si l'on chauffe le mélitose à 130 degrés, il perd encore 3,6 d'eau, en tout 12,8. Dans cet état, sa composition se rapproche de la formule du sucre de canne

$$C^{24} H^{22} O^{22},$$

laquelle exigerait une perte d'eau un peu plus forte (13,6). Mais, en même temps que le mélitose perd cette nouvelle proportion d'eau, il commence à jaunir, il dégage une odeur agréable toute particulière et il présente, après refroidissement, l'aspect et la consistance du sucre d'orge.

Enfin, si l'on chauffe plus fortement, il se colore, dégage une odeur de caramel, puis se carbonise et brûle sans résidu.

En raison des altérations produites à 130 degrés, j'adopterai pour la formule du mélitose, celle qui répond à la composition de ce corps séché non à 130 degrés, mais à 100 degrés seulement, c'est-à-dire $C^{24}H^{24}O^{24}$. Le mélitose cristallisé se représentera par la formule $C^{24}H^{24}O^{24}+4HO$. Le nombre d'équivalents de carbone que j'assigne à ces formules, me parait déterminé par le dédoublement qu'éprouve le mélitose sous l'influence du ferment, comme il sera dit plus loin.

5. Le mélitose, dissous dans l'eau, tourne à droite le plan de polarisation. Son pouvoir rotatoire rapporté à la teinte de passage :

$$[\alpha]_j = +88^\circ.$$

Ce pouvoir est supérieur d'un quart environ à celui du sucre de canne.

Voici les données de la détermination qui précède :

p	poids du mélitose employé	$2^{gr},159$
v	volume de la dissolution qui renferme p	$12^{cc},50$
l	longueur du tube	214^{mm}
α_j	déviation observée de la teinte de passage	$+\ 32^\circ,6$
t	température de l'observation	25°

Ce pouvoir est modifié et diminué d'un tiers environ par l'action de l'acide sulfurique. C'est ce qui résulte de l'expérience suivante :

Deux grammes de mélitose ont été dissous dans un mélange

fait avec 9 volumes d'eau et 1 volume d'acide sulfurique concentré : le volume total de la dissolution était égal à 20 centimètres cubes. On l'a maintenue à la température de 95 degrés pendant un quart d'heure, ce qui lui a fait prendre une très-légère nuance jaunâtre. Examinée sous la longueur de 200 millimètres après avoir subi cette épreuve, elle a dévié à droite la teinte de passage de 12°,1 ; ce qui répond à un pouvoir rotatoire

$$[\alpha]_j = +60^\circ \text{ environ.}$$

On voit que le mélitose est modifié par l'acide sulfurique ; j'indiquerai bientôt d'autres caractères propres à mettre en évidence cette transformation.

6. Voici quelles réactions présente le mélitose vis-à-vis des acides et des alcalis.

Si on le chauffe à 100 degrés avec de l'hydrate de baryte et un peu d'eau, il ne se colore pas sensiblement et il conserve ses propriétés caractéristiques. Il ne réduit pas à l'ébullition le tartrate de cuivre et de potasse ; et l'action de la baryte ne lui communique pas cette propriété. L'acétate de plomb ammoniacal le précipite.

Si les alcalis n'altèrent pas le mélitose, les acides, au contraire, exercent sur ce corps une action très-profonde. En effet, si on le maintient à 100 degrés pendant deux heures en contact avec l'acide chlorhydrique fumant, le mélitose se transforme en grande partie dans une matière noire et insoluble.

Si on le fait bouillir avec un peu d'acide sulfurique dilué, la liqueur neutralisée par la craie et filtrée, présente alors la propriété de réduire abondamment le tartrate de cuivre et de potasse. Cette même liqueur bouillante jaunit fortement sous l'influence de la potasse ou de la baryte. Enfin, si l'on évapore cette même liqueur neutralisée après le traitement sulfurique, on obtient une substance sucrée non cristallisable, différente du mélitose.

Traité avec précaution par l'acide nitrique étendu de son volume d'eau, le mélitose s'attaque et forme une substance sirupeuse et d'une décomposition facile. On a repris par l'acide nitrique pur et obtenu en petite quantité un corps analogue ou identique à l'acide mucique. Un troisième traitement nitrique a fourni des cristaux d'acide oxalique.

La formation de l'acide mucique rapprocherait le mélitose des gommes et du sucre de lait.

7. Traité par la levûre de bière à une douce chaleur, le mélitose fermente avec production d'alcool et d'acide carbonique. La fermentation se produit également, soit avec le produit modifié par l'acide sulfurique, soit avec le mélitose traité à 100 degrés par la baryte.

8. Si l'on considère les réactions qui précèdent : action de l'acide chlorhydrique, action de l'acide sulfurique, action de la baryte et du tartrate cupropotassique avant et après le traitement sulfurique, fermentation ; il est impossible de ne pas être frappé de l'extrême similitude de tous ces phénomènes avec ceux que présente le sucre de canne dans les mêmes circonstances. Cette similitude est si grande, qu'il serait presque impossible de distinguer par les actions chimiques le mélitose du sucre de canne en dissolution.

9. Toutefois la fermentation du mélitose présente une circonstance essentielle et caractéristique dont il me reste à parler :

Cent parties en poids de mélitose ($C^{24}H^{24}O^{24} + 4HO$) fournissent par fermentation 22,2 en poids d'acide carbonique.

Or 100 parties en poids de glucose ($C^{12}H^{12}O^{12} + 2HO$), substance isomérique, fournissent par fermentation 44,5 en poids d'acide carbonique.

On voit que le mélitose produit seulement et exactement la moitié de l'acide carbonique auquel donne naissance un poids égal de glucose.

La matière sucrée incristallisable obtenue en modifiant le mélitose par l'acide sulfurique, étant soumise à la fermentation, se comporte exactement comme le mélitose et produit seulement et exactement la moitié de l'acide carbonique auquel donnerait naissance un même poids de glucose (1).

10. Surpris de ces faits, j'examinai les dissolutions de mélitose après la fermentation : elles renferment alors un principe sucré particulier que je désignerai sous le nom d'*eucalyne;* la proportion de ce principe est égale à la moitié du poids du mélitose employé.

L'eucalyne est une substance sirupeuse, faiblement sucrée. On la purifie en ajoutant à sa solution concentrée 4 à 5 volumes d'alcool, et évaporant la dissolution.

Séchée à froid dans le vide, l'eucalyne perd à 100 degrés 9,3 de son poids d'eau. Elle renferme alors (2) :

C............	39,5
H............	6,5

Ces nombres conduisent à la formule

$$C^{12} H^{12} O^{12}$$

(1) Voici comment j'ai exécuté ces déterminations : Dans un tube gradué et renversé sur le mercure, on introduit 0gr,400 à 0gr,500 de mélitose, 4 à 5 centimètres cubes d'eau et une petite quantité de levûre de bière ; on agite vivement pour mélanger les produits, et on expose le tube à une douce chaleur. La fermentation ne tarde pas à se développer. Quand elle est terminée, on mesure exactement le volume du gaz formé, en tenant compte de la pression et de la température, et on calcule le poids de l'acide carbonique. J'admets, de plus, que le liquide aqueux du sein duquel la fermentation s'est produite est saturé d'acide carbonique; cette correction est égale seulement au $^{1}/_{18}$ environ de l'acide carbonique total. Le procédé qui précède a été contrôlé et justifié par des expériences semblables exécutées sur du glucose pur et sur du sucre de canne. Quand on opère sur les poids indiqués, on obtient les quantités théoriques d'acide carbonique à 1 ou 2 centièmes près, même avec le sucre de canne. On n'arrive pas à des résultats aussi nets en opérant sur des poids de 8 à 10 grammes ou plus de matière sucrée.

(2) 1,5 pour 100 de cendres ont été déduites.

C............ 40,0
H............ 6,7

pour l'eucalyne séchée à 100 degrés,

Et à la formule

$$C^{12} H^{12} O^{12} + 2 HO$$

pour la matière séchée à froid dans le vide.

L'eucalyne est dextrogyre $[\alpha]_r = +50°$ environ, d'après une détermination assez imparfaite.

Chauffée à 110 degrés, l'eucalyne se colore déjà; à 200 degrés, elle se change en une matière noire et insoluble.

L'acide sulfurique concentré, l'acide chlorhydrique fumant la détruisent à 100 degrés au bout de quelques heures; la baryte la colore fortement à 100 degrés; enfin l'eucalyne réduit le tartrate cupropotassique. L'acide nitrique la change en acide oxalique.

L'eucalyne pure n'est pas fermentescible et n'acquiert pas cette propriété par l'action de l'acide sulfurique.

Par sa composition et la plupart de ses réactions, l'eucalyne rappelle la sorbine de M. Pelouze (1) : principe isomérique, non fermentescible, apte à réduire le tartrate de cuivre et de potasse, colorable par les alcalis, se changeant en matière noire, soit par une température de 200 degrés, soit par un contact prolongé à 100 degrés avec l'acide chlorhydrique concentré, etc.; mais la sorbine est lévogyre et cristallisable, tandis que l'eucalyne est liquide et dextrogyre.

La formation de l'eucalyne, dans les conditions qui précèdent, peut se représenter par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{24} H^{24} O^{24}}_{\text{Mélitose.}} = 4 CO^2 + 2 C^4 H^6 O^2 + \underbrace{C^{12} H^{12} O^{12}}_{\text{Eucalyne.}}.$$

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXXV, pages 225 et 226.

D'après cette équation, 100 de mélitose ($C^{24}H^{24}O^{24}+4HO$) doivent produire :

Acide carbonique............	22,3
Eucalyne ($C^{12}H^{12}O^{12}+2HO$)..	50,0

L'expérience directe a fourni pour 100 de mélitose :

Acide carbonique...........	21,5
Eucalyne.................	51,0

11. Ainsi le mélitose, comme je l'ai dit en commençant, peut être regardé comme formé par l'union, à équivalents égaux, de deux composés isomères dont un seul est fermentescible. L'action de la levûre de bière désunit ces deux éléments et détruit l'un sans attaquer l'autre; toutefois, elle laisse apparaître dans ce dernier principe quelques propriétés qu'il ne possédait pas dans la combinaison, celles, par exemple, d'être attaquée par la baryte et de réduire le tartrate cupropotassique.

L'acide sulfurique fait également apparaître dans le mélitose ces mêmes propriétés, probablement en rendant libres ses deux éléments modifiés.

Je n'ai pu contrôler cette dernière hypothèse en isolant l'un de l'autre ces deux éléments; mais j'ai observé que, s'ils existent distincts dans le produit obtenu par l'acide sulfurique, ils réduisent tous deux le tartrate de cuivre et de potasse, car le produit formé, par supposition, de moitié d'eucalyne et de moitié de sucre fermentescible réduit la même quantité du réactif qu'un poids égal d'eucalyne isolée.

12. Si l'on considère l'action des ferments et celle des acides sur le mélitose, on peut encore rapprocher ce principe du sucre de canne; j'ai déjà signalé l'analogie frappante des réactions de ces deux corps. Cette analogie existe peut-être jusque dans leur constitution intime. En effet, le sucre de canne, interverti par les acides et devenu susceptible de réduire le tartrate cupropotassique, ne consti-

tue pas une substance homogène et définie. C'est ce qui résulte des observations de M. Dubrunfaut (1), confirmées sur plusieurs points par celles de M. Soubeiran (2).

D'après M. Dubrunfaut, le sucre de canne, interverti par les acides faibles ou par le ferment, serait formé de deux sucres différents mélangés ou combinés à équivalents égaux, à savoir : le glucose dextrogyre et un sucre isomère lévogyre incristallisable et fermentescible. Ce dernier présente à 14 degrés un pouvoir rotatoire quadruple de celui du sucre interverti. Voici comment on peut isoler ces principes : Le sucre interverti étant abandonné à lui-même pendant longtemps, il s'y forme des cristaux de glucose; en même temps se sépare le sucre liquide. Si l'on refond le tout, sans en isoler les éléments, et si l'on en détermine le pouvoir rotatoire, ce pouvoir est égal à celui du sirop primitif. Le sucre liquide peut également être obtenu en arrêtant les fermentations, soit alcoolique, soit lactique, avant la destruction complète de la substance fermentescible. Au contraire, les acides dilués et bouillants détruisent le sucre liquide de préférence au glucose.

Ainsi le sucre interverti renferme deux principes sucrés différents, tous deux altérables par les alcalis et aptes à réduire le tartrate cupropotassique; on pourrait admettre que ces deux éléments, distincts et modifiés après l'action des acides, préexistent dans le sucre de canne : ce corps serait formé par leur combinaison.

Une constitution semblable à celle du sucre de canne, et révélée par des réactions et des propriétés analogues, mais plus facile à mettre en évidence, me paraît caractériser le mélitose : ce corps, je le répète, semble formé par l'union

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXI, page 169; *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, tome XXIX, page 51.

(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, tome XXVIII, page 774; *Journal de Pharmacie*, 3e série, tome XVI, page 252.



à équivalents égaux de deux principes sucrés isomères dont un seul est fermentescible.

II. — *Pinite.*

1. M. Boursier de la Rivière, agent consulaire de France en Californie, a rapporté de ce pays une substance sucrée particulière produite par le *Pinus lambertiana*. D'après les renseignements qu'il a bien voulu me donner, cette substance se produit sous forme d'exsudations concrètes dans les cavités hémisphériques produites au pied de cet arbre par l'action du feu. Les Indiens la mangent (1).

---

(1) M. Boursier ajoute les renseignements suivants :

« En vieillissant sur l'arbre, cette matière sucrée se solidifie, puis se » colore en gris,... puis en noir ; alors elle devient visqueuse à la superficie, » et sa saveur, qui, selon le degré de sa conservation, a été douceâtre, » puis légèrement acide, finit par devenir extrêmement amère.... Ayant » fait une profonde entaille au pied d'un de ces arbres, à 1 mètre du sol, » et, au bout de six mois, étant allé visiter mon arbre, je trouvai que si » l'écorce et l'aubier avaient donné une abondante... résine, le bois parfait, » seul, avait laissé découler de nombreuses larmes... aussi limpides que la » résine, et participant de sa saveur. Quelque temps après, je revins, et » cette matière était devenue terne à la surface, et la saveur sucrée seule » était restée. Plus tard encore, cette matière sucrée avait fini par s'agglo- » mérer et avait formé des masses d'une forme irrégulière d'un sucre blanc » et léger.... »

J'ai recherché sans succès la pinite dans les sucs et extraits obtenus au moyen du sapin. Du reste, les expériences de ce genre aboutissent fréquemment à des sirops épais et incristallisables dont l'analyse est impossible dans l'état actuel de la science.

Durant cette dernière recherche, dont l'obligeance de M. Boucherie m'a fourni les éléments, j'ai observé un fait assez curieux : la séve aqueuse était extraite par déplacement au moyen d'une solution étendue de sulfate de cuivre (procédé de M. Boucherie pour la conservation des bois); or cette séve ne renferme guère plus de matières fixes que l'eau de pluie, dans les circonstances où je l'ai recueillie. Au contraire, les décoctions aqueuses du bois et de l'écorce des sapins sont chargées d'une grande quantité de substances solubles. La présence d'un liquide formé par de l'eau presque pure, au sein d'un bois rempli de principes solubles, est assurément digne de remarque.

2. J'ai examiné les propriétés de cette substance. En traitant par l'eau les petites masses noirâtres et arrondies qui m'avaient été remises (80 grammes environ), j'ai isolé un principe cristallisable particulier que je désignerai sous le nom de *pinite*.

La pinite est un principe isomère de la quercite (1) ; sa composition ne diffère de celle de la mannite que par les éléments de l'eau ; les réactions générales de ces trois substances sont fort analogues : aussi la pinite vient-elle se ranger dans le groupe des matières sucrées non fermentescibles plus hydrogénées que les hydrates de carbone.

3. Voici comment je prépare la pinite : Je traite par l'eau tiède et par le noir animal les concrétions du *Pinus lambertiana*, et j'abandonne à l'évaporation spontanée la dissolution. Quand elle est arrivée à l'état sirupeux, les cristaux de pinite s'y développent lentement, assemblés en mamelons demi-sphériques et radiés, très-durs, croquant sous la dent, très-adhérents aux cristallisoirs (2). On les enlève, on les égoutte sur du papier à filtre, et on les fait cristalliser encore deux fois par évaporation spontanée de la solution faite à froid. On les obtient ainsi parfaitement incolores, et exempts de matière minérale. Chaque cristallisation exige plusieurs semaines, car les cristaux de pinite ne se développent que par un repos prolongé, même dans une eau mère sirupeuse renfermant la substance pure ; ils présentent à cet égard la plus grande analogie avec le sucre de canne. Si l'on évapore au bain-marie les dissolutions de pinite, on prépare aisément cette substance sous forme solide ; mais je n'ai jamais pu l'obtenir incolore par ce procédé.

---

(1) Substance découverte par M. Dessaignes dans l'infusion de glands de chêne. (*Comptes rendus*, tome XXXIII, page 308, 462.)

(2) Dans les eaux mères de ces cristaux, évaporées spontanément jusqu'à siccité, finissent par se former, à côté de la pinite, des aiguilles brillantes, et dressées obliquement, de nature carbonée, très-fusibles, probablement volatiles. Je n'ai pu les examiner, faute de matière.

D'après l'examen microscopique, les mamelons de pinite se trouvent formés de cristaux courts, mal définis, terminés par des pyramides surbaissées.

La pinite possède un goût franchement sucré et presque aussi prononcé que celui du sucre candi.

Extrêmement soluble dans l'eau, elle est insoluble dans le chloroforme, presque insoluble dans l'alcool absolu, un peu plus soluble dans l'alcool ordinaire bouillant. Si on laisse se refroidir et s'évaporer sur le porte-objet du microscope cette dernière solution, elle ne dépose pas la pinite à l'état cristallisé, mais seulement, à ce qu'il m'a paru, sous forme de gouttelettes sirupeuses.

La pinite est neutre. Elle ne renferme ni azote ni matière minérale.

4. D'après l'analyse, la pinite séchée, soit à froid dans le vide, soit à 100 degrés, renferme :

Première préparation.

C.	43,4	
H.	7,8	

Seconde préparation.

C.	43,5	
H.	7,3	(1)

Les nombres qui précèdent conduisent à la formule

$$C^6 H^6 O^5$$

ou, si l'on aime mieux,

$$C^{12} H^{12} O^{10},$$

laquelle exige :

C.	43,9
H.	7,2

(1) La pinite est d'une combustion très-difficile ; il faut la mêler intimement avec l'oxyde de cuivre et terminer sa combustion dans un courant prolongé d'oxygène, à une température voisine de celle de la fusion du verre.

Cette formule est confirmée par l'étude des combinaisons stéarique et benzoïque, sur lesquelles je reviendrai dans un autre Mémoire, et par l'analyse d'une combinaison plombique.

On prépare cette combinaison en traitant une solution concentrée de pinite par l'acétate de plomb ammoniacal. On obtient ainsi un abondant précipité blanc et caséeux, très-volumineux, soluble dans un excès d'eau froide au moment de sa préparation; l'eau bouillante le décompose et ne le dissout que partiellement. Recueilli sur un filtre, égoutté, comprimé, avec les précautions nécessaires pour éviter l'action de l'acide carbonique atmosphérique, ce précipité a été séché à 110 degrés, ce qui ne l'altère pas, et analysé. Il a fourni :

C.............	12,5
H............	2,1
PbO.........	72,8

Une autre portion a été traitée par l'acide sulfhydrique en présence de l'eau. On a obtenu dans cette seconde expérience :

Pinite très-pure........	26,0
Oxyde de plomb........	72,3
	98,3

Les divers nombres qui précèdent s'accordent avec la formule :

$$C^6 H^6 O^5, 2 PbO$$

ou

$$C^{12} H^{12} O^{10}, 4 PbO,$$

laquelle exige, d'une part :

C.............	11,8
H.............	2,0
PbO..........	73,2

d'autre part :

Pinite..........	26,8
Oxyde de plomb.	73,2

On voit que la pinite ne diffère de la mannite que par les éléments de l'eau. Toutefois cette substance n'est pas identique, mais isomère avec la mannite anhydre. Remarquons encore que la pinite possède la même composition et la même formule que la quercite; mais la première se distingue aisément par sa cristallisation et par sa grande solubilité dans l'eau.

5. La densité de la pinite est égale à 1,52.

Ce corps est dextrogyre; son pouvoirrotatoi re rapporté à la teinte de passage

$$[\alpha]_j = +58°,6.$$

Voici les données de cette détermination :

p poids de la pinite..........................	$0^{gr},865$
P poids de l'eau dans laquelle on l'a dissoute.....	$5^{gr},685$
	$6^{gr},550$
$\varepsilon = \frac{865}{6550} =$	0,1321
δ densité de la dissolution à 6 degrés.............	1,0502
l longueur du tube..........................	214^{mm}
α_j déviation de la teinte de passage à la tempér. de 6°..	$+17°,37$

Si l'on fait bouillir pendant plusieurs jours une solution aqueuse de pinite au contact de l'air, cette matière se colore et paraît légèrement modifiée ou plutôt altérée; en effet, son pouvoir rotatoire diminue de $\frac{1}{10}$ environ. Voici les nombres :

$$p = 1^{gr},350 \quad \varepsilon = \frac{1350}{10343} = 0,1305 \quad l = 214^{mm}$$

$$P = 8^{gr},993 \quad \delta = 1,0498 \quad \alpha_j = +15°,2$$

$$10^{gr},343$$

Donc

$$[\alpha]_j = +52°,$$

au lieu de

$$+58°,6.$$

La pinite dissoute dans l'acide chlorhydrique fumant

étendu de 2 volumes d'eau et maintenue à 100 degrés pendant dix minutes n'est pas modifiée, car son pouvoir rotatoire ne varie pas sensiblement. Voici les données de cette expérience :

$$p = 0^{gr},901 \qquad \varepsilon = \frac{901}{7318} = 0,1231 \qquad l = 80^{mm}$$

$$P = 6^{gr},417 \qquad \delta = 1,114 \qquad \alpha_j = +6^{o},35$$

$$\overline{7^{gr},318}$$

D'où

$$[\alpha]_j = +58^{o},0$$

au lieu de

$$+58^{o},6.$$

6. La pinite peut être chauffée jusqu'à 150 degrés sans changer de poids, sans fondre et sans se colorer sensiblement. Chauffée avec précaution dans le vide barométrique, elle ne distille pas encore à une température à laquelle le mercure entre en ébullition (dans le vide) ; seulement on voit s'élever à la surface de la pinite fondue des vapeurs blanches qui se condensent aussitôt. Cette opération altère à peine la pinite et on peut la faire recristalliser ensuite. Chauffée à l'air libre, elle fond, bout, dégage un liquide aqueux et empyreumatique, et se change en partie en une matière noire et insoluble ; si l'on ne dépasse pas 250 degrés, la plus grande partie de la pinite résiste à la décomposition, se redissout dans l'eau et recristallise. La température est-elle portée plus haut, la pinite se détruit en dégageant une odeur de caramel ; si l'on opère dans un tube, elle se change en grande partie en substance volatile de nature goudronneuse ; sur une lame de platine, elle se carbonise et brûle sans résidu.

7. La pinite ne fermente pas, soit avant, soit après un traitement chlorhydrique. Après avoir été soumise à l'action du ferment, elle recristallise et conserve tous ses caractères chimiques.

8. Voici quelles actions elle éprouve de la part des réactifs :

La potasse, l'ammoniaque, la baryte n'altèrent la pinite ni à froid, ni à 100 degrés. La chaux se dissout dans les solutions aqueuses de pinite un peu plus abondamment que dans l'eau pure. Chauffée fortement avec la potasse ou la chaux, la pinite se décompose en dégageant une vapeur âcre et épaisse dont l'odeur est analogue à celle de l'acide tartrique brûlé.

La pinite ne réduit pas le tartrate cupropotassique; elle est précipitée, comme je l'ai dit plus haut, par l'acétate de plomb ammoniacal, mais non par l'acétate neutre.

L'acide chlorhydrique fumant n'altère pas sensiblement à 100 degrés la pinite pure; on peut la dissoudre dans une grande quantité de cet acide fumant et évaporer le liquide au bain-marie : la pinite recristallise comme à l'ordinaire. Seulement elle se colore un peu pendant cette épreuve.

Les acides stéarique et benzoïque, chauffés avec la pinite entre 200 et 250 degrés, forment des combinaisons neutres particulières sur lesquelles je reviendrai.

L'acide sulfurique dilué et bouillant n'altère pas la pinite. Concentré, il la dissout lentement à une douce chaleur et paraît former une combinaison copulée dont le sel de chaux est soluble et décomposable pendant la concentration de sa dissolution.

Si l'on chauffe sans précaution un mélange de pinite et d'acide sulfurique, ce mélange noircit.

L'acide nitrique attaque à chaud la pinite en formant des composés particuliers dont quelques-uns paraissent de nature nitrique, puis un peu d'acide oxalique.

La pinite réduit à chaud le nitrate d'argent ammoniacal; elle n'agit pas sur le perchlorure de fer et n'empêche pas sa précipitation par l'ammoniaque.

L'iodure de phosphore (PI^2) réagit vivement à chaud sur une solution sirupeuse de pinite; la matière se carbonise en

partie; en même temps se développe une huile volatile particulière très-réfringente, et dont l'odeur rappelle à la fois l'acétone, l'hydrure de salicyle et l'acide phénique.

Les diverses réactions que je viens de décrire, particulièrement la résistance à l'action de la chaleur, du ferment, des alcalis et des acides, sont analogues à celles de la mannite et rapprochent la pinite des substances sucrées non fermentescibles plus hydrogénées que les sucres proprement dits.

III. — *Sur certaines matières sucrées cristallisables extraites du cidre, des fruits du* Cactus opuntia, *de la manne des îles du cap Vert et de la manne de Briançon.*

1. On sait que le vin, le cidre et la plupart des liquides analogues renferment des principes sucrés particuliers, même après avoir éprouvé la fermentation alcoolique. Ces principes ont été en général peu étudiés et regardés comme un reste échappé à la fermentation des sucres primitifs. Certains vins justifient peut-être cette opinion, mais les observations qui vont suivre montreront qu'elle ne saurait être étendue à tous les cas. Remarquons d'ailleurs qu'il s'agit ici de liquides ayant éprouvé franchement la fermentation alcoolique, et non de dissolutions soumises aux fermentations visqueuse ou lactique.

J'ai cherché à isoler du cidre un principe de cette classe, et j'ai réussi à extraire de certains échantillons une matière sucrée cristalline qui n'est autre que la mannite.

Je l'ai obtenue en opérant sur 8 litres d'un cidre assez riche en alcool et exempt de substances fermentescibles ou susceptibles de réduire le tartrate cupropotassique. Le liquide évaporé à consistance de sirop a été abandonné à lui-même à une basse température; il a déposé au bout de quelques jours des cristaux radiés groupés autour de centres nombreux.

J'ai comprimé ces cristaux, et je les ai fait recristalliser :

leur poids s'élevait à 16 grammes. Ces cristaux purifiés présentent l'aspect, le goût, la composition, les réactions, la solubilité de la mannite. En effet, ils renferment :

C............	39,5
H............	7,7

Ils n'ont pas de pouvoir rotatoire; ils ne fermentent pas et ne réduisent pas le tartrate cupropotassique; la potasse, l'ammoniaque, la baryte, l'acide chlorhydrique ne les altèrent pas, même à 100 degrés, et ils ont pu recristalliser après avoir subi l'action des deux derniers corps. L'acide sulfurique ne les noircit pas à 100 degrés; l'acétate de plomb ammoniacal les précipite. Ils fondent de même que la mannite vers 165 degrés.

Enfin les cristaux extraits du cidre possèdent la même solubilité que la mannite dans l'eau (1) et dans l'alcool. En effet,

(*a*) 100 parties en poids d'une solution saturée à 18 degrés de mannite, en contiennent.................	13,5
Et 100 parties en poids d'une solution saturée à 18 degrés des cristaux du cidre, en contiennent.........	13,9
(*b*) 100 parties en poids d'une solution saturée à 20 degrés de mannite, en contiennent................	14,0
Et 100 parties en poids d'une solution saturée à 20 degrés des cristaux du cidre, en contiennent.........	14,3
(*c*) 10 centimètres cubes d'une solution de mannite dans l'alcool absolu, saturé à 14 degrés, renferment....	0gr,006
Et 10 centimètres cubes d'une solution de cristaux de cidre dans l'alcool absolu saturé à 14 degrés, renferment...	0gr;007
(*d*) 10 centimètres cubes d'une solution alcoolique (densité de l'alcool à 0,8985 à 15 degrés) saturée de mannite, en contiennent.......................	0gr,11
Et 10 centimètres cubes d'une solution alcoolique semblable saturée des cristaux du cidre, en contiennent..	0gr,12

(1) La solubilité de la mannite dans l'eau doit être déterminée avec certaines précautions; les résultats obtenus ne méritent confiance que si l'on

Les divers résultats qui précèdent montrent l'identité de la mannite avec la matière cristalline que j'ai extraite du cidre. Du reste, cette conclusion n'a rien qui doive surprendre, soit que la mannite préexiste dans les pommes elles-mêmes, soit qu'elle se forme aux dépens du sucre pendant la fermentation. En effet, on a observé la mannite dans des végétaux assez divers; on sait d'ailleurs qu'elle peut prendre naissance dans les fermentations visqueuse et lactique (1). Mais je ne sais si l'on a observé jusqu'à ce jour sa formation dans un liquide qui a subi franchement la fermentation alcoolique.

2. Nous avons examiné, M. de Luca et moi, une substance cristalline obtenue en traitant par l'eau ou par l'alcool les fruits frais du *Cactus opuntia*. Cette substance nous

---

agite avec de l'eau froide la mannite réduite en poudre fine, jusqu'à ce que les résultats concordent pour une même température à deux jours d'intervalle et dans deux vases différents.

Cette constance ne s'observe pas tout d'abord. En effet, dans ces expériences, j'ai souvent observé un fait assez singulier : la solubilité déterminée au bout d'un jour ou deux était beaucoup plus forte que celle que l'on observait les jours suivants, en prolongeant le contact des mêmes matières à une température invariable; cette solubilité décroissait bientôt et finissait par devenir constante. Ce fait semblerait indiquer que la mannite présente relativement à l'eau deux états moléculaires distincts.

J'ai d'ailleurs observé que, dans certaines conditions, la mannite se présente en cristaux très-durs et d'un aspect anormal; une nouvelle cristallisation les ramène à leur forme ordinaire. MM. Pelouze et Liebig (*Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome LXIII, page 138) ont déjà signalé un fait analogue relatif à la mannite extraite des champignons.

(1) *Voir* sur la formation de la mannite dans le jus d'oignon, Fourcroy et Vauquelin, *Annales de Chimie*, tome LXV, pages 166, 168; dans le jus de carotte, Vauquelin, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome XLI, page 46; dans le jus de betterave, Braconnot, *Annales de Chimie*, tome LXXXVI, page 95; Pelouze et J. Gay-Lussac, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome LII, page 411; etc. M. Strecker a récemment examiné une formation abondante de mannite, analogue à celles qui précèdent, dans une fermentation lactique à basse température. (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLIII, p. 341.) *Voir* aussi Liebig, dans son *Jahresbericht für* 1847 *und* 1848, page 466, et Guibourt, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome XVI, page 374; Kircher, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome XXXI, page 337.

paraît identique avec la mannite, dont elle présente la composition et les caractères généraux. En effet, elle renferme

C............	39,3
H............	8,0

Or la mannite contient

C............	39,5
H............	7,7

Ces cristaux se présentent d'abord sous un aspect floconneux tout particulier. Mais, après plusieurs cristallisations dans l'eau, ils ressemblent à la mannite. Leur solubilité dans l'eau a été trouvée constamment un peu plus forte que celle de la mannite, dans les mêmes conditions; mais la différence est faible et due sans doute à quelque cause accidentelle. Enfin les réactions de cette substance vis-à-vis du ferment, de la chaleur, des acides sulfurique et chlorhydrique, de la potasse, de la baryte, de l'ammoniaque, du tartrate cupropotassique, de l'acétate de plomb ammoniacal, sont les mêmes que celles de la mannite. Le point de fusion est également situé vers 165 degrés.

3. La manne des îles du cap Vert, substance dont je n'ai pu connaître l'origine botanique, fournit un principe cristallisable qui me paraît également identique avec la mannite. En effet, c'est une matière sucrée très-soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool bouillant, mais presque insoluble dans l'alcool froid; ses cristaux sont tout pareils à ceux de la mannite; ils ne réduisent le tartrate cupropotassique, ni avant, ni après un traitement sulfurique: ils fondent vers 160 degrés. Enfin ils renferment :

C..............	39,4
H..............	7,5

4. La *manne de Briançon* est une matière sucrée et concrète, produite par le mélèze. Elle a déjà été examinée par M. Bonastre en 1833; ce pharmacien en a retiré une substance sucrée distincte de la mannite, insoluble dans l'alcool,

très-soluble dans l'eau, lentement cristallisable en lamelles carrées partant d'un centre commun et visibles seulement au microscope (1).

M. Guibourt ayant eu l'obligeance de me donner un échantillon de manne de Briançon, j'en ai fait l'objet de quelques expériences; malheureusement, la quantité de matière brute dont je disposais était fort exiguë (2 grammes), et il m'a été impossible de m'en procurer davantage. Si je publie les résultats de mon examen, c'est uniquement à titre provisoire et pour appeler sur ce curieux produit l'attention des expérimentateurs placés dans des conditions plus favorables.

Le principe sucré cristallisable de la manne de Briançon est fermentescible et analogue au sucre de canne. Elle se distingue par là de la manne ordinaire.

Traitée par l'eau, la manne de Briançon fournit un liquide susceptible d'être amené à l'état sirupeux sans cristalliser; au bout de dix à douze jours, la cristallisation commence; elle donne naissance à des cristaux microscopiques formés de lamelles prismatiques et groupées autour d'un centre commun. Leur aspect est différent de celui du sucre de canne cristallisé dans les mêmes conditions.

J'ai isolé ces cristaux; ils ont fourni dans une analyse exécutée sur $0^{gr},153$:

C............	41,2
H............	6,5

La formule

$$C^{12}H^{11}O^{11}$$

exigerait :

C.	42,1
H............	6,4

Ils sont lévogyres : leur pouvoir rotatoire, déduit d'une

(1) *Journal de Pharmacie*, 2e série, tome VIII, page 335; tome XIX, pages 443 et 626.

solution au $\frac{1}{10}$, serait supérieur d'un tiers environ à celui du sucre de canne.

Ces cristaux fermentent mal directement; mais, après avoir éprouvé un traitement sulfurique, ils fermentent en totalité et produisent de l'acide carbonique et, sans doute, de l'alcool.

Une température de 250 degrés les change en une matière noire et insoluble avec formation d'eau et d'une petite quantité de gaz.

La baryte ne les colore pas à 100 degrés et ne leur enlève pas la propriété de fermenter. Ils ne réduisent pas sensiblement le tartrate cupropotassique, même après avoir éprouvé l'action de la baryte.

Au contraire, l'acide chlorhydrique fumant les transforme lentement à 100 degrés en flocons noirs et insolubles. Traités à 100 degrés par l'acide sulfurique dilué, ils acquièrent la propriété de brunir sous l'influence des alcalis, et de réduire le tartrate cupropotassique.

L'acétate de plomb ammoniacal précipite la solution concentrée de ces cristaux; le précipité se redissout par l'addition de l'eau à la liqueur.

Les diverses réactions et propriétés qui précèdent, montrent que le principe sucré cristallisable de la manne de Briançon est très-analogue au sucre de canne, dont quelques caractères, le pouvoir rotatoire notamment, sembleraient le distinguer. Mais, je le répète, je ne veux présenter ces résultats que comme des indications provisoires destinées à appeler l'attention sur ce produit, et susceptibles d'être rectifiées par un examen approfondi exécuté sur de plus fortes proportions de matière.

Le manne de Briançon n'est pas la seule substance de ce genre qui réclame une nouvelle étude; il en est de même de la plupart des matières sucrées produites par les végétaux. Les nombreuses exsudations concrètes confondues sous le

nom de *mannes* (1) méritent particulièrement d'être l'objet de nouvelles recherches. A en juger par les faits déjà connus, les principes immédiats qu'elles renferment pourront être isolés facilement sous forme cristalline, et leur étude attentive promet de devenir la source de résultats nouveaux et intéressants ; il suffira de rappeler, à cet égard, l'origine de la mannite, de la dulcine, de la pinite et du mélitose.

NOTE

Sur un moyen expérimental proposé par M. H. SOLEIL pour reconnaître si une plaque de cristal de roche est parallèle ou inclinée sur l'axe optique ;

PAR M. H. DE SENARMONT.

L'appareil de Norremberg fournit un moyen de reconnaître si une plaque d'un cristal à un axe optique est ou n'est pas rigoureusement perpendiculaire à cet axe.

Qu'on dépose la plaque sur le miroir étamé, horizontal, et qu'on place sur le trajet vertical du faisceau incident une loupe convergente, les rayons polarisés arriveront à l'analyseur, après avoir traversé la loupe et la plaque une fois de haut en bas et une fois de bas en haut, après une réflexion intermédiaire.

Si la plaque est rigoureusement perpendiculaire à l'axe optique, l'observateur aperçoit un système d'anneaux, régulièrement circulaires, traversés par une croix noire, et invariables pendant que la plaque tourne dans son plan. Si cette plaque présente, au contraire, le moindre défaut de coupe, deux systèmes de courbes isochromatiques entrelacées se déforment plus ou moins pendant le mouvement de la plaque.

Dans les mêmes conditions, une plaque de cristal de

(1) Sans parler des substances qui renferment réellement de la mannite, on a signalé les mannes produites par les végétaux suivants : *Hedysarum alhagi*, *Tamarix mannifera*, *Ficus bengalensis*, *Quercus mannifera*, *Cistus ladaniferus*, *Tarfa* (Syrie), une espèce de Jasmin (Bombay), etc., etc.



roche doit produire nettement le phénomène connu sous le nom de spirales d'Airy.

Cette épreuve, imaginée depuis longtemps par M. Soleil père, est bien connue des physiciens. M. Soleil fils vient d'employer un moyen du même genre pour constater si les faces parallèles d'une plaque de cristal de roche sont ou ne sont pas en même temps rigoureusement parallèles à son axe optique (*Comptes rendus*, t. XLI, p. 669).

Sur le miroir étamé de l'appareil de Norremberg, il dépose une lame de mica dite de *un quart d'onde*, de manière que ses sections principales soient l'une parallèle, l'autre perpendiculaire au plan de polarisation. A la lame de mica, il superpose la plaque de cristal de roche avec la section principale à 45 degrés du même azimut, et sur le trajet vertical du faisceau incident il place une loupe, comme pour l'essai habituel des plaques perpendiculaires.

Si les faces de la plaque ne sont pas rigoureusement parallèles à l'axe optique, l'observateur aperçoit un système de franges rectilignes perpendiculaires à la section principale, et d'autant plus étroites et plus serrées que la coupe s'éloigne davantage du parallélisme. Quand, au contraire, ce parallélisme est parfait, le champ tout entier est d'une nuance uniforme, très-sombre, et serait même complétement obscure sans la dispersion propre à la lame de mica.

Ces apparences diverses sont des conséquences simples des lois de la polarisation chromatique, et quoique la solution de ces questions doive être aujourd'hui reléguée dans l'optique élémentaire, il n'est peut-être pas sans intérêt de rattacher à la théorie une épreuve utile par ses applications.

Tout rayon lumineux se partage, en traversant de haut en bas la plaque du cristal, en deux rayons, l'un ordinaire, l'autre extraordinaire.

Si la plaque est presque parallèle à l'axe optique, et que les rayons incidents s'écartent peu de la normale, il est facile de voir que leurs vibrations s'exécuteront, quel que soit d'ailleurs l'azimut du plan d'incidence, à très-peu

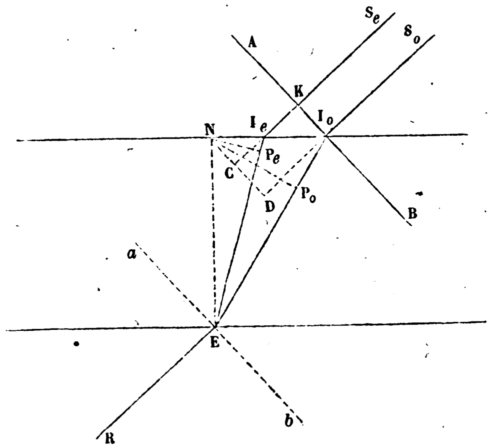
près dans le plan de la section principale et normalement à ce plan.

Lors donc que ces deux rayons, polarisés à angle droit, traverseront ensuite, une première fois de haut en bas, puis une seconde fois de bas en haut, la lame de mica, l'effet total de ce double trajet équivaudra, pour chacun d'eux, à un trajet simple dans une lame de *une demi-onde* orientée à 45 degrés de leur plan de polarisation. Or une pareille lame n'a, comme on sait, d'autre effet que de changer de 90 degrés l'azimut des vibrations lumineuses.

Lors donc que les deux rayons reviennent de bas en haut à la plaque de cristal, celui qui l'avait primitivement traversée comme rayon ordinaire y repasse comme rayon extraordinaire, et celui qui l'avait primitivement traversée comme rayon extraordinaire y repasse comme rayon ordinaire.

Il s'agit seulement d'évaluer les phases que chaque rayon acquiert dans ces deux passages successifs. On y parvient de la manière suivante.

Soient deux rayons SI_o, SI_e, normaux à une même onde plane incidente AB.



Cette onde plane, tombant sur le milieu cristallisé à

faces parallèles, s'y partage en deux autres également planes NP_o, NP_e, polarisées à angle droit, et dont les directions de propagation normales sont I_oE, I_eE, toutes deux comprises dans le plan d'incidence. Enfin, à l'émergence, ces dernières ondes se recomposent en une seule *ab*, parallèle à AB, mais avec une différence de phases entre elles due à la différence des chemins qu'elles ont parcourus.

Soient ε l'épaisseur de la plaque, EN la direction de sa normale, qu'on supposera inclinée de θ sur l'axe optique; soient ν la longueur d'onde dans le milieu extérieur, r_o, r_e dans le milieu cristallisé, *ces dernières évaluées sur les directions de propagation normale.*

Soient l_o, l_e les inclinaisons de ces directions sur la normale EN, L l'angle d'incidence, et soit mené NCD parallèle à AB.

En passant de AB en *ab*, la première onde réfractée acquiert une phase représentée par

$$2\varpi \frac{I_oP_o + P_oE}{r_o};$$

la seconde une phase représentée par

$$2\varpi\left(\frac{I_eK}{\nu} + \frac{I_eP_e + P_eE}{r_e}\right).$$

Mais on a toujours entre les directions et les vitesses de propagation normales extérieures et intérieures les relations

$$\frac{I_oP_o}{r_o} = \frac{I_oD}{\nu}, \quad \frac{I_eP_e}{r_e} = \frac{I_eC}{\nu};$$

donc

$$\frac{I_eK}{\nu} + \frac{I_eP_e}{r_e} = \frac{I_oD}{\nu} = \frac{I_oP_o}{r_o},$$

et la différence des phases produites par le premier trajet dans la plaque se réduit à

$$2\varpi\left(\frac{P_oE}{r_o} - \frac{P_eE}{r_e}\right)$$

$$= 2\varpi\frac{\varepsilon}{\nu}(\text{cotang}\, l_o - \text{cotang}\, l_e)\sin L = 2\varpi\frac{\varepsilon}{\nu}(\varphi_o - \varphi_e).$$

La différence des phases produites par le second trajet dans la même plaque sera de même

$$2\varpi\frac{\varepsilon}{\lambda}(\varphi'_o - \varphi'_e).$$

Mais le rayon, d'abord ordinaire, est devenu ensuite extraordinaire et réciproquement, de sorte que la différence finale des phases est

$$2\varpi\frac{\varepsilon}{\nu}(\varphi_o - \varphi_e + \varphi'_e - \varphi'_o).$$

Dans les cristaux uniaxes, l'équation de la surface d'élasticité, rapportée à ses axes principaux, se réduit en coordonnées polaires à

$$(r^2 - b^2)[r^2 - a^2 + (a^2 - b^2)\cos^2 l'] = 0.$$

Ses deux nappes conjuguées deviennent donc indépendantes, on les rapportera à de nouveaux axes coordonnés: le premier normal à la face d'entrée, le second normal à la la section principale avec laquelle le plan d'incidence fait un angle π; et, comme ce plan d'incidence renferme à la fois la direction de propagation normale extérieure et les deux directions de propagation normale intérieures, il est facile de voir que

$$\cos l' = \cos\theta\cos l_e + \sin\theta\sin l_e\cos\pi;$$

de sorte que les équations des deux nappes deviennent

$$r_o^2 - b^2 = 0,$$

$$r_e^2 - a^2 + (a^2 - b^2)(\cos\theta\cos l_e + \sin\theta\sin l_e\cos\pi)^2 = 0.$$

Or on a posé précédemment

$$\varphi_o = \text{cotang}\, l_o \sin L, \quad \varphi_e = \text{cotang}\, l_e \sin L;$$

d'ailleurs on a toujours

$$\frac{r_o}{\nu} = \frac{\sin l_o}{\sin L}, \quad \frac{r_e}{\nu} = \frac{\sin l_e}{\sin L};$$



On tire donc des équations précédentes :

$$\varphi_0 = \frac{1}{b}\left(v^2 - b^2 \sin^2 L\right)^{\frac{1}{2}},$$

$$\varphi_e = \frac{1}{a^2 \sin^2\theta + b^2 \cos^2\theta}\left\{\begin{array}{l} (a^2 - b^2)\sin\theta\cos\theta\sin L\cos\pi \\ \pm\left\{\begin{array}{l} (a^2-b^2)^2 \sin^2\theta\cos^2\theta\sin^2 L\cos^2\pi \\ + (a^2\cos^2\theta + b^2\sin^2\theta) \\ \times\left(v^2 - \sin^2 L\left[a^2\sin^2\pi + \cos^2\pi\left(a^2\cos^2\theta + b^2\sin^2\theta\right)\right]\right) \end{array}\right\}^{\frac{1}{2}} \end{array}\right\}.$$

Pour passer de ces valeurs à celles de φ'_0, φ'_e, il faudra exprimer que l'axe optique se présente au rayon incident dans une direction relativement renversée ; on remplacera, par conséquent, dans les équations précédentes, θ par $\varpi - \theta$, et la différence définitive des phases devient

$$2\varpi\frac{\varepsilon}{v}\frac{(a^2 - b^2)\sin 2\theta \sin L \cos\pi}{b^2\cos^2\theta + a^2\sin^2\theta}.$$

Mais les courbes isochromatiques, lumineuses ou obscures, relient sur la surface du cristal les points où cette différence de phases se réduit à un nombre pair ou impair de quarts de circonférence. Si donc on représente par Δ la distance de la plaque au foyer de divergence des rayons lumineux et par x les abscisses parallèles à la section principale, comme on se borne aux petites incidences, $\sin L \cos\pi = \frac{x}{\Delta}$, et les courbes isochromatiques sont représentées par

$$\frac{\varepsilon}{v}\frac{(a^2 - b^2)\sin 2\theta}{b^2\cos^2\theta + a^2\sin^2\theta}\frac{x}{\Delta} = \pm\frac{k}{4},$$

ou, à cause de $\theta = \frac{\varpi}{2} \pm \tau$ très-voisin de $\frac{\varpi}{2}$,

$$\frac{\varepsilon}{v}\frac{a^2 - b^2}{a^2}2\tau\frac{x}{\Delta} = \pm\frac{k}{4}.$$

Cette équation représente un système de franges rectilignes normales à la section principale. Leur largeur est inversement proportionnelle à l'inclinaison de l'axe optique

sur la face d'entrée et de sortie de la plaque; lors donc que l'axe optique est rigoureusement parallèle à ces faces, la largeur des franges devient infinie, et la première envahit toute l'étendue du champ de la plaque.

Lorsqu'on cherche à exprimer algébriquement l'intensité lumineuse en chaque point d'une courbe isochromatique, on néglige généralement, et sans raison suffisante, les réductions d'amplitude et les déviations des plans de polarisation qui s'opèrent à l'entrée et à la sortie du cristal sous diverses incidences.

Les modifications successives qu'éprouvent ainsi les rayons lumineux sont pourtant tout aussi inséparables de la double réfraction que de la réfraction simple, et l'omission de ces circonstances essentielles est bien souvent illégitime. On comprend toutefois qu'une première approximation suffise à représenter en gros les phénomènes de la polarisation chromatique, parce que la forme des courbes obscures et lumineuses dépend uniquement de la différence des phases entre les rayons interférents; or cette différence $\varphi_o - \varphi_e$ se détermine dans les cristaux à deux axes optiques sans rien changer à la méthode précédente.

Soient, en effet, l, m, n, r les coordonnées polaires de la surface d'élasticité; L, M, N les angles que font les rayons incidents avec les mêmes axes coordonnés.

Comme les directions de la propagation normale extérieure et des propagations normales intérieures correspondantes sont dans un même plan d'incidence et obéissent à la loi des sinus,

$$\frac{\cos m}{\cos M} = \frac{\cos n}{\cos N} = \frac{\sin l}{\sin L} = \frac{v}{r},$$

et si l'on pose, comme précédemment,

$$\varphi = \operatorname{cotang} l \sin L,$$

il est facile de remplacer l, m, n, r en L, M, N, φ dans l'équation de la surface d'élasticité. Elle fournira généra-

lement deux valeurs φ_o, φ_e; de sorte que la différence de phases est encore $\varphi_o - \varphi_e$.

La solution générale supposerait l'équation de la surface d'élasticité rapportée à des axes quelconques, dont l'un fût normal aux faces de la plaque; mais on se bornera à traiter ici du cas plus simple où les plaques cristallisées seraient parallèles aux sections principales de cette surface.

Elle est alors rapportée à ses axes, et son équation

$$\frac{\cos^2 l}{r^2 - a^2} + \frac{\cos^2 m}{r^2 - b^2} + \frac{\cos^2 n}{r^2 - c^2} = 0$$

devient, après substitution,

$$\begin{aligned} & b^4 c^4 \varphi^4 - b^2 c^2 \varphi^2 [\lambda^2 (b^2 + c^2) - (a^2 + b^2) c^2 \cos^2 M - (c^2 + a^2) b^2 \cos^2 N] \\ & + b^2 c^2 \lambda^4 - b^2 c^2 \lambda^2 [(c^2 + a^2) \cos^2 M + (a^2 + b^2) \cos^2 N] \\ & + a^2 b^2 c^2 [c^2 \cos^4 M + b^2 \cos^4 N + (b^2 + c^2) \cos^2 M \cos^2 N] = 0. \end{aligned}$$

On tire de là les valeurs de φ^2 sous les deux formes différentes

$$\begin{aligned} 2 b^2 c^2 \varphi^2 = {} & \lambda^2 (b^2 + c^2) - (a^2 + b^2) c^2 \cos^2 M - (c^2 + a^2) b^2 \cos^2 N \\ & \pm \left\{ \begin{matrix} [\lambda^2 (b^2 - c^2) + (a^2 - b^2) c^2 \cos^2 M - (a^2 - b^2) b^2 \cos^2 N]^2 \\ + 4 b^2 c^2 (a^2 - b^2)(a^2 - c^2) \cos^2 M \cos^2 N \end{matrix} \right\}^{\frac{1}{2}} \\ = {} & \lambda^2 (b^2 + c^2) - (a^2 + b^2) c^2 \cos^2 M - (c + a^2) b^2 \cos^2 N \\ & \pm \left\{ \begin{matrix} [\lambda^2 (b^2 - c^2) + b^2 (a^2 - c^2) \sin^2 L - a^2 (b^2 - c^2) \cos^2 M]^2 \\ - 4 \lambda^2 b^2 (a^2 - c^2)(b^2 - c^2) \cos^2 N \end{matrix} \right\}^{\frac{1}{2}}. \end{aligned}$$

(La plaque est ici censée perpendiculaire à l'axe de plus grande élasticité. L'expression de φ^2 s'appliquerait d'ailleurs à des plaques perpendiculaires aux deux autres axes en échangeant a et b, L et M, ou bien a et c, L et N.)

Soient l_1 90° n_1 les coordonnées angulaires des axes de réfraction cylindrique,

$$\cos^2 l_1 = \frac{a^2 - b^2}{a^2 - c^2}, \quad \cos^2 n_1 = \sin^2 l_1 = \frac{b^2 - c^2}{a^2 - c^2},$$

de sorte que dans les expressions précédentes on peut mettre

le radical sous la forme

$$\pm b^2(a^2-c^2)\left\{\left(\frac{\lambda^2}{b^2}\sin^2 l_1+\frac{c^2}{b^2}\cos^2 l_1\cos^2\mathrm{M}-\cos^2\mathrm{N}\right)^2 + \mathrm{L}\frac{c^2}{b^2}\cos^2 l_1\cos^2\mathrm{M}\cos^2\mathrm{N}\right\}^{\frac{1}{2}},$$

ou encore

$$\pm b^2(a^2-c^2)\left\{\left(\frac{\lambda^2}{b^2}\sin^2 l_1+\sin^2\mathrm{L}-\frac{a^2}{b^2}\sin^2 l_1\cos^2\mathrm{M}\right)^2 - \mathrm{L}\frac{\lambda^2}{b^2}\sin^2 l_1\cos^2\mathrm{N}\right\}^{\frac{1}{2}}.$$

Si la plaque est traversée par un faisceau de lumière convergente, $\varphi_o-\varphi_e=\frac{k}{4}$ (k représentant un nombre entier positif ou négatif) déterminera encore l'équation des courbes isochromatiques. Or, si l'on suppose que sin L, et par suite cos M cos N, demeurent toujours des quantités très-petites, il pourra arriver que, ou sin l_1, ou cos l_1, soient comparables en grandeur à sin L.

Supposons d'abord sin l_1 comparable en grandeur à sin L.

Les quantités sous le radical sont toutes du quatrième ordre ; ce radical est donc lui-même du second. On le représentera, pour abréger, par R^2; et l'on aura, en négligeant les quantités du quatrième ordre,

$$(\varphi_o-\varphi_e)\frac{bc\sqrt{2}}{\lambda\sqrt{b^2+c^2}}=\left\{1-\frac{a^2+b^2}{b^2+c^2}\frac{c^2}{\lambda^2}\cos^2\mathrm{M}-\frac{c^2+a^2}{b^2+c^2}\frac{b^2}{\lambda^2}\cos^2\mathrm{N}+\frac{b^2}{\lambda^2}\frac{a^2-c^2}{b^2+c^2}\mathrm{R}^2\right\}^{\frac{1}{2}}$$

$$\times\left\{1-\frac{a^2+b^2}{b^2+c^2}\frac{c^2}{\lambda^2}\cos^2\mathrm{M}-\frac{c^2+a^2}{b^2+c^2}\frac{b^2}{\lambda^2}\cos^2\mathrm{N}-\frac{b^2}{\lambda^2}\frac{a^2-c^2}{b^2+c^2}\mathrm{R}^2\right\}^{\frac{1}{2}}$$

$$=\frac{b^2}{\lambda^2}\frac{a^2-c^2}{b^2+c^2}\mathrm{R}^2;$$

ou, en négligeant sous le radical les termes qui dépassent le quatrième ordre et en posant $\frac{\lambda^2}{b^2}\sin^2 l_1 = \sin^2 L_1$,

$$R^4 = (\sin^2 L_1 + \sin^2 L + 2\sin L_1 \cos N)$$
$$\times (\sin^2 L_1 + \sin^2 L - 2\sin L_1 \cos N)$$
$$= 2\frac{\lambda^2}{b^2}\frac{c^2(b^2+c^2)}{(a^2-c^2)^2}(\varphi_o - \varphi_e)^2,$$

expression de laquelle on conclurait facilement l'équation des lemniscates.

Si $\cos l_1$, au contraire, est comparable en grandeur à $\sin L$, on négligera sous le radical les termes qui dépassent le quatrième ordre, et l'on aura

$$2b^2c^2\varphi^2 = \lambda^2[(b^2+c^2) \pm (b^2-c^2)]$$
$$- \cos^2 M[(a^2+b^2) \mp (a^2-b^2)]c^2$$
$$- \cos^2 N[(c^2+a^2) \mp (c^2-a^2)]b^2;$$

d'où, en négligeant les termes du quatrième ordre,

$$\varphi_o - \varphi_e = \lambda\frac{b-c}{bc} - \frac{1}{2}\frac{bc-a^2}{b\lambda}\cos^2 M + \frac{1}{2}\frac{bc-a^2}{c\lambda}\cos^2 N,$$

expression de laquelle on conclura facilement l'équation de deux systèmes de courbes hyperboliques.

Les valeurs de φ_o^2 et φ_e^2 ne sauraient d'ailleurs être égales, que si l'on a simultanément

$$\cos^2 M \cos^2 N = 1,$$

$$\frac{\lambda^2}{b^2}\sin^2 l_1 + \frac{c^2}{b^2}\cos^2 l_1 \cos^2 M - \cos^2 N = 0,$$

ou

$$\cos^2 M = 0, \quad \cos^2 N = \sin^2 L = \frac{\lambda^2}{b^2}\sin^2 l_1.$$

Ces équations déterminent complétement la direction du rayon incident qui satisfait à la condition d'une différence

de phases nulle; il est parallèle au plan des axes optiques, et coïncide avec leur direction apparente extérieure.

Les résultats seraient en tout semblables pour une plaque normale à l'axe de plus petite élasticité; ils se présentent sous une forme un peu différente pour une plaque normale à l'axe d'élasticité moyenne.

L'équation en φ^2 devient alors, *mutatis mutandis*,

$$2a^2c^2\varphi^2 = \left\{ \begin{array}{c} \lambda^2(a^2+c^2) - (a^2+b^2)c^2\cos^2 L - (c^2+b^2)a^2\cos^2 N \\ \pm \left\{ \begin{array}{c} [\lambda^2(a^2-c^2) - (a^2-b^2)c^2\cos^2 L - (b^2-c^2)a^2\cos^2 N]^2 \\ -4a^2c^2(a^2-b^2)(b^2-c^2)\cos^2 L\cos^2 N \end{array} \right\}^{\frac{1}{2}} \end{array} \right\}$$

$$= \left\{ \begin{array}{c} \lambda^2(a^2+c^2) - (a^2+b^2)c^2\cos^2 L - (c^2+b^2)a^2\cos^2 N \\ \pm \left\{ \begin{array}{c} [\lambda^2(a^2-c^2) - (c\sqrt{a^2-b^2}\cos L + a\sqrt{b^2-c^2}\cos N)^2] \\ \times [\lambda^2(a^2-c^2) - (c\sqrt{a^2-b^2}\cos L - a\sqrt{b^2-c^2}\cos N)^2] \end{array} \right\}^{\frac{1}{2}} \end{array} \right\}.$$

Soient λ_1, λ_2 90, et ν_1, ν_2 les cordonnées angulaires des deux axes de réfraction conique extérieure

$$\cos\lambda_1 = \cos\lambda_2 = \frac{c}{b}\sqrt{\frac{a^2-b^2}{a^2-c^2}},$$

$$\cos\nu_1 = -\cos\nu_2 = \frac{a}{b}\sqrt{\frac{b^2-c^2}{a^2-c^2}};$$

de sorte que dans l'expression précédente, le radical devient

$$b^2(a^2-c^2)\left\{ \begin{array}{c} \left(\frac{\lambda^2}{b^2} - \cos^2\lambda_1\cos^2 L - \cos^2\nu_1\cos^2 N\right)^2 \\ -4\cos^2\lambda_1\cos^2\nu_1\cos^2 L\cos^2 N \end{array} \right\}^{\frac{1}{2}}$$

$$= b^2(a^2-c^2)\left\{ \begin{array}{c} \left[\frac{\lambda^2}{b^2} - (\cos\lambda_1\cos L + \cos\nu_1\cos N)^2\right] \\ \times\left[\frac{\lambda^2}{b^2} - (\cos\lambda_2\cos L + \cos\nu_2\cos N)^2\right] \end{array} \right\}^{\frac{1}{2}};$$

et si l'on désigne par Θ_1, Θ_2 les angles que le rayon incident fait avec les directions des deux axes de réfraction conique

7.

extérieure, il devient enfin

$$b^2(a^2-c^2)\left[\left(\frac{\lambda^2}{b^2}-\cos^2\Theta_1\right)\left(\frac{\lambda^2}{b^2}-\cos^2\Theta_2\right)\right]^{\frac{1}{2}}.$$

Si la plaque est traversée par un faisceau de lumière divergente, $\varphi_o-\varphi_e=\frac{k}{4}$ déterminera l'équation des courbes isochromatiques.

Lorsque le sinus des angles d'incidence demeure très-petit, et que les axes de réfraction conique intérieure sont dirigés de telle manière que $\cos\lambda_1$ ou $\cos\nu_1$ soient de même ordre de grandeur que ce sinus; le terme

$$\cos^2\lambda_1\cos^2\nu_1\cos^2 L\cos^2 N$$

est du sixième ordre, négligeable en face des termes du quatrième, de sorte qu'on aura, comme précédemment,

$$\varphi_o-\varphi_e=\lambda\frac{a-c}{ac}-\frac{1}{2}\frac{ac-b^2}{a\lambda}\cos^2 L+\frac{1}{2}\frac{ac-b^2}{c\lambda}\cos^2 N,$$

expression facilement réductible à l'équation de courbes hyperboliques.

Les valeurs de φ_o et φ_e peuvent encore dans ce cas être égales, si

$$\cos^2\Theta_1=\frac{\lambda^2}{b^2},\quad \text{ou}\quad \cos^2\Theta_2=\frac{\lambda^2}{b^2},$$

et il faut, pour première condition, que

$$\lambda^2<b^2.$$

Les rayons incidents capables de traverser le cristal sans différence de phases sont alors distribués sur une surface conique de révolution autour de la direction des axes de réfraction conique extérieure.

Il serait facile de démontrer que de pareils rayons éprouvent une réfraction limite et cheminent tous dans la surface réfringente elle-même, suivant l'axe de réfraction conique extérieure; mais cette discussion trouvera plus naturellement sa place dans un travail spécial, où je ferai très-prochainement connaître quelques phénomènes qui sont une conséquence de la réflexion totale à la surface des cristaux.



MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Recherches sur quelques principes cristallins de l'Opium; par M. Th. Anderson (1). (Seconde partie.)

Papavérine. — Cette base a été rencontrée dans les eaux mères de la purification de la narcotine à l'aide de cristallisations répétées, procédé qui a été décrit dans un Mémoire antérieur (2). Ces eaux mères ayant été réunies, on en a retiré par la distillation la plus grande partie de l'alcool. Par le refroidissement, on a obtenu des cristaux colorés; l'eau mère a été évaporée et a donné un nouveau dépôt de cristaux. Cette opération a été répétée à plusieurs reprises. Les cristaux ainsi obtenus ont été redissous dans la plus petite quantité possible d'alcool; par le refroidissement une quantité notable de narcotine s'est déposée. L'eau mère ayant été évaporée convenablement s'est remplie, par le refroidissement, de cristaux beaucoup plus solubles dans l'alcool que les cristaux de narcotine. Cette substance cristalline ramenait vivement au bleu le papier de tournesol rougi par les acides, et saturait complétement les acides, propriétés que ne possède pas la narcotine. Pour la séparer de cette dernière base qui y était encore mélangée, on l'a dissoute dans l'acide acétique, en ayant soin d'ajouter cet acide à plusieurs reprises et de filtrer la liqueur dès que la portion d'acide ajoutée était saturée. On a obtenu ainsi un résidu de narcotine et une solution qui a été précipitée par l'ammoniaque. Ce précipité ayant été dissous dans l'alcool absolu, on a obtenu, par le refroidis-

(1) *Transactions of the Royal Society of Edinburgh*, t. XXI, part. I.

(2) Voir *Ann. de Chim. et de Phys.*, nouvelle série, t. XXIX, p. 236.

sement, des cristaux qui constituent la base pure. L'analyse a montré que la substance ainsi obtenue était de la papavérine.

Cette base est contenue en quantité notable dans l'eau mère provenant de la première cristallisation de la narcotine, et qui renferme en même temps la thébaïne. Le sous-acétate de plomb permet de la séparer de cette dernière base qui s'est précipitée dans cette circonstance (1), tandis qu'un principe résineux, la narcotine et la papavérine, se dépose en combinaison avec l'oxyde de plomb. Ce dépôt est desséché, réduit en poudre fine et soumis à l'ébullition avec de l'alcool. Le liquide donne par le refroidissement quelques cristaux de narcotine et par l'évaporation une substance noire et résineuse. L'acide chlorhydrique extrait de cette matière de la papavérine et de la narcotine. La solution filtrée et concentrée laisse déposer au bout de quelques jours des cristaux de chlorhydrate de papavérine, tandis que la narcotine reste en dissolution. Le chlorhydrate décomposé par l'ammoniaque donne la base elle-même.

A l'état de pureté, la papavérine forme des cristaux déliés et disposés en houppes. Elle est tellement soluble dans l'alcool bouillant, qu'une solution saturée à chaud se prend en masse par le refroidissement. Elle sature complétement les acides et donne avec l'acide sulfurique concentré la réaction décrite par M. Merck. Elle a donné à l'analyse des nombres qui s'accordent parfaitement avec la formule

$$C^{40} H^{21} Az O^{8}$$

qu'a proposée ce chimiste.

Action de l'acide nitrique sur la papavérine. — La papavérine se dissout sans décomposition dans l'acide nitrique étendu; mais lorsqu'on mélange cette solution avec un excès d'acide nitrique et qu'on chauffe, quelques vapeurs

---

(1) *Loco cit.*, page 238.

rouges se dégagent, le liquide se colore en rouge foncé, et la liqueur se remplit peu à peu de cristaux orangés. Rien n'est plus facile que la préparation de ces cristaux. Le degré de concentration de l'acide nitrique importe peu; quand il est étendu, ils apparaissent plus lentement, mais sont plus grands et plus réguliers. La seule précaution à employer consiste à éviter un trop grand excès d'acide nitrique qui dissout le nouveau produit beaucoup plus facilement que l'eau. Les cristaux dont il s'agit constituent le nitrate d'une base nouvelle, la nitropapavérine.

Nitropapavérine. — L'ammoniaque en excès précipite cette base de la solution du nitrate dans l'acide nitrique sous la forme d'une substance floconneuse d'un jaune pâle. Ce précipité est séché et dissous dans l'alcool bouillant; par le refroidissement de cette solution, la nitropapavérine se dépose en aiguilles jaunes insolubles dans l'eau, mais solubles dans l'alcool et dans l'éther. Elle neutralise parfaitement les acides et ramène au bleu le papier de tournesol rougi. Chauffée, elle fond et se décompose, à une température plus élevée, avec une sorte de déflagration. Une solution concentrée de potasse la décompose par l'ébullition et paraît en dégager une base volatile. Elle renferme $C^{40}H^{20}(AzO^4)O^8 + HO$.

Le nitrate de nitropapavérine, qui est le produit direct de l'action de l'acide nitrique sur la papavérine, forme des tables quadrilatères souvent assez volumineuses, d'une couleur orange foncée. On obtient ce sel parfaitement pur en le faisant cristalliser dans l'alcool. L'eau acidulée par l'acide nitrique ou par l'acide chlorhydrique le dissout mieux que l'eau pure; il se dissout également dans l'alcool et dans l'éther. Chauffé, il fond et brûle avec déflagration. La formation si facile de ce sel et son extrême insolubilité peuvent être mises à profit, lorsqu'il s'agit de découvrir la papavérine par une réaction caractéristique. Le nitrate de nitropapavérine est anhydre et renferme $C^{40}H^{20}(AzO^4)O^8, HO, AzO^5$.

Le chlorhydrate et le sulfate cristallisent l'un et l'autre; le sel double de platine forme un précipité jaune pâle qui renferme $C^{40}H^{20}(AzO^{4})O^{8}, HCl, PtCl^{2}$.

La chaux sodée décompose la papavérine vers 300 degrés et en dégage des bases volatiles qui paraissent être un mélange d'éthyliaque et de propyliaque.

Action du brome sur la papavérine. — Lorsqu'on ajoute goutte à goutte de l'eau de brome à une solution de chlorhydrate de papavérine, on obtient un précipité jaune qui constitue le bromhydrate de bromopapavérine. Digéré avec l'ammoniaque, ce précipité se transforme en bromopapavérine que l'on purifie par dissolution dans l'alcool.

La bromopapavérine forme des aiguilles blanches et déliées insolubles dans l'eau, mais solubles dans l'alcool et dans l'éther. Elle se dissout dans les acides et forme des sels dont le plus grand nombre est peu soluble dans l'eau; sa composition se représente par la formule

$$C^{40}H^{20}BrO^{8}.$$

Le bromhydrate de bromopapavérine forme un précipité jaune pâle ou blanc, suivant que la liqueur d'où il se précipite est plus ou moins concentrée.

Action de l'iode sur la papavérine. — Lorsqu'on ajoute de la teinture d'iode à une solution alcoolique de papavérine, le mélange, abandonné à lui-même pendant quelques heures, laisse déposer de petits cristaux et donne une autre substance cristalline par l'évaporation. Les cristaux qui se déposent d'abord contiennent tous les éléments de la papavérine, plus 3 équivalents d'iode. Ce sont de petits prismes rectangulaires, pourpres par réflexion et d'un rouge foncé par transmission. Ils sont insolubles dans l'eau et solubles dans l'alcool. Les acides étendus ne les dissolvent pas; mais l'ammoniaque et la potasse les décomposent rapidement en enlevant de l'iode et en laissant la papavérine. Ce fait prouve évidemment que ces cristaux ne constituent pas un

produit de substitution ; leur composition est exprimée par la formule

$$C^{40}H^{21}AzO^{8}I^{3}.$$

Le teriodure de papavérine n'est pas le seul produit de l'action de l'iode sur la papavérine. Lorsqu'on évapore l'eau mère d'où ce produit s'est déposé, on obtient une autre combinaison d'iode et de papavérine. On la purifie par cristallisation dans l'alcool. Ce sont des aiguilles orangées par transmission et rouge-brun par réflexion ; beaucoup plus solubles dans l'alcool que le teriodure, mais insolubles dans l'eau. Les cristaux renferment $C^{40}H^{21}AzO^{8} + I^{5}$, et constituent, par conséquent, le penta-iodure de papavérine.

Méconine. — Cette substance reste en dissolution dans les eaux mères qui ont laissé déposer la narcéine (1). Abandonnées pendant quelques mois à elles-mêmes, ces eaux mères ne laissent déposer que des cristaux de sel ammoniac. Pour en retirer la méconine, il faut les soumettre au traitement suivant : On les introduit dans de grands flacons et on les fait digérer avec $\frac{1}{5}$ de leur volume d'éther. Les flacons étant bien bouchés, on abandonne la matière à elle-même pendant vingt-quatre heures, en ayant soin d'agiter fréquemment ; ce traitement est répété un certain nombre de fois. L'éther ayant été distillé au bain-marie, on a obtenu un liquide brun sirupeux. Les premiers extraits éthérés ont refusé de cristalliser ; les suivants se sont quelquefois remplis de cristaux. L'eau a précipité de ces extraits une quantité notable d'une substance épaisse et résinoïde ; traitée par l'acide chlorhydrique, cette matière s'est dissoute en partie, et le reste s'est transformé en une poudre grise cristalline. La solution chlorhydrique renfermait de la papavérine et la poudre grenue était de la méconine impure. Pour purifier cette dernière substance, on l'a dissoute dans l'eau bouillante ; par le refroidissement

(1) *Loco cit.*, p. 239.



ou a obtenu une quantité considérable d'aiguilles jaunâtres qu'il a été facile de décolorer par le charbon animal. Les analyses de MM. Couërbe et Regnault, calculées d'après le nouveau poids atomique du carbone, s'accordent parfaitement ensemble et conduisent à la formule

$$C^{10} H^5 O^4.$$

Les nombres suivants que j'ai trouvés moi-même confirment ces résultats :

	Expériences.			Théorie.
	I.	II.		
Carbone......	61,40	61,50	C^{20}....	61,85
Hydrogène....	5,12	5,13	H^{10}....	5,15
Oxygène	33,48	33,37	O^8.....	33,00
	100,00	100,00		100,00

La formule $C^{20} H^{10} O^8$, double de celle qu'avait proposée M. Regnault pour la méconine, exprime aussi la composition de l'opianyle. Ces substances sont, en effet, identiques, comme le prouve suffisamment la comparaison de leurs propriétés. La méconine cristallise de sa solution aqueuse en aiguilles brillantes.

Elle se dissout dans l'eau, l'alcool et l'éther, et sa solution aqueuse, saturée à chaud, se prend en masse par le refroidissement. Une partie de méconine exige 22 parties d'eau bouillante et 700 parties d'eau froide pour se dissoudre; elle possède une saveur amère. Sèche, elle fond à 110 degrés; sous l'eau, elle se liquéfie à 77 degrés; chauffée à une température plus élevée, elle se volatilise sans résidu et se dépose par le refroidissement en cristaux déliés. Elle ne paraît pas se dissoudre plus facilement dans les alcalis que dans l'eau, et n'entre pas en combinaison avec les oxydes métalliques.

Le sous-acétate de plomb ne la précipite pas; l'acide nitrique, le chlore, le brome et l'iode réagissent sur la méconine en formant les composés qui seront décrits plus

loin. L'acide sulfurique froid la dissout sans la colorer; mais lorsqu'on chauffe légèrement cette dissolution, elle prend une couleur pourpre dont l'intensité augmente rapidement. Lorsqu'on ajoute de l'eau à cette solution, elle brunit et laisse déposer un précipité brun foncé, soluble dans les alcalis avec une couleur rouge.

La même réaction se produit au contact de l'acide sulfurique avec l'opianyle; en outre, les produits de substitution de la mécouine, que nous allons décrire tout à l'heure, sont identiques avec ceux que fournit l'opianyle. Ces deux substances se confondent, par conséquent, par leur composition et leurs propriétés. On peut donc supprimer le nom de méconine et désigner sous le nom d'*opianyle* et la substance cristalline de l'opium et le produit de l'action de l'acide.

Action de l'acide nitrique sur l'opianyle. — L'opianyle se dissout abondamment dans l'acide nitrique froid concentré; lorsqu'on chauffe, quelques vapeurs rouges se dégagent. L'eau précipite de cette solution des cristaux que l'on obtient purs en les lavant à l'eau et en les dissolvant dans l'alcool. La nitropianyle ainsi obtenue forme des aiguilles blanches quelquefois très-longues; peu soluble dans l'eau froide, elle se dissout plus facilement dans l'eau bouillante, dans l'alcool et dans l'éther. Ces solutions sont parfaitement incolores et neutres; elle fond à 104 degrés en un liquide incolore qui se prend par le refroidissement en une masse cristalline. Elle est insoluble dans l'acide chlorhydrique; elle renferme $C^{20} H^{9} (AzO^{4}) O^{8}$.

Cette formule représente aussi la composition de la substance décrite par M. Couërbe sous le nom d'*acide hyponitroméconique*.

Action du chlore et du brome sur l'opianyle. — Lorsqu'on dirige un courant de chlore dans une solution froide et saturée d'opianyle dans l'eau, il se forme bientôt des

cristaux qui finissent par remplir le liquide tout entier : c'est la chloropianyle. On peut obtenir aussi ce composé en dirigeant un courant de chlore sur de l'opianyle fondue. Purifié par cristallisation dans l'alcool, il se présente sous la forme d'aiguilles incolores, à peine solubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool et dans l'éther. Ces cristaux fondent à 165 degrés. Ils se dissolvent dans l'acide nitrique en produisant une couleur rouge. L'acide sulfurique froid les dissout, et lorsqu'on chauffe cette solution, il se développe une coloration vert-bleu.

La chloropianyle renferme $C^{20}H^{9}ClO^{8}$. M. Couërbe a décrit une matière résineuse produite par l'action du chlore sur la méconine, et qui constitue probablement la méconine bichlorée.

La bromopianyle, qu'on obtient par l'action de l'eau de brome sur une solution aqueuse d'opianyle, cristallise en aiguilles incolores et renferme $C^{20}H^{9}BrO^{8}$.

Action du chlorure d'iode sur l'opianyle. — L'iode est sans action sur l'opianyle; mais on peut obtenir un composé iodé en faisant réagir du chlorure d'iode sur une solution aqueuse d'opianyle. En évaporant doucement la liqueur on obtient des cristaux volumineux mélangés d'un peu d'iode; on les recueille et les fait cristalliser dans l'alcool. Ils constituent l'*iodopianyle*. Cette substance forme des aiguilles incolores très-belles et très-volumineuses; elle fond à 110 degrés. Insoluble dans l'eau, elle se dissout dans l'alcool et dans l'éther. L'acide nitrique la décompose en mettant de l'iode en liberté.

L'iodure renferme $C^{20}H^{9}IO^{8}$.

Action de l'acide sulfurique et du peroxyde de plomb sur l'opianyle. — Lorsqu'on chauffe doucement l'opianyle avec un mélange de peroxyde de plomb et d'acide sulfurique, il se dégage de l'acide carbonique, et une substance amorphe reste en solution. Le manque de matière m'a em-

pêché de poursuivre l'étude de cette réaction, qui a été entreprise dans l'espoir de découvrir les acides opianique et hémipinique parmi les produits d'oxydation de l'opianyle.

Quoi qu'il en soit, ce fait de l'identité de la méconine, produit naturel de l'opium, avec l'opianyle, produit de décomposition de la narcotine, n'est pas sans importance au point de vue de l'histoire chimique de l'opium. Il semble ouvrir les premiers aperçus sur les relations chimiques qui existent entre quelques-uns des principes immédiats de ce médicament si complexe dans sa nature. On admet volontiers que des principes bien définis, qui existent simultanément dans le même produit végétal, peuvent avoir quelques rapports d'origine ou même de composition. Ces rapports se traduisent quelquefois par une analogie dans les formules. On peut citer à cet égard la quinine et la cinchonine, qui ne diffèrent que par la quantité d'oxygène qu'ils renferment et qu'on a comparées à deux degrés d'oxydation d'un métal. Les mêmes rapports n'existent-ils pas entre l'harmaline et l'harmine, les deux bases du *Peganum harmala?* et, bien plus, n'a-t-on pas réussi à transformer l'une de ces bases dans l'autre? Quoique cette transformation n'ait pas réussi dans d'autres cas, on ne peut pas mettre en doute que les relations qu'on remarque entre la composition des substances contenues dans la même plante, n'indiquent quelque connexion naturelle entre ces produits. Par cette raison, il est utile de fixer l'attention sur les relations que les nombreuses recherches faites sur les composés de l'opium ont établies entre quelques-uns d'entre eux.

La morphine et la codéine ne diffèrent que par les éléments de C^2H^2 et paraissent appartenir à la même série homologue, comme le montrent les formules suivantes :

Morphine........... $C^{34}H^{19}AzO^6$
Codéine............ $C^{36}H^{21}AzO^6$

La thébaïne et la codéine ne diffèrent que par 2 équivalents de carbone :

Thébaïne	$C^{38}H^{21}AzO^{6}$
Codéine	$C^{36}H^{21}AzO^{6}$

La thébaïne et la papavérine ne diffèrent que par les éléments de l'oxyde de carbone $C^{2}O^{2}$:

Thébaïne	$C^{38}H^{21}AzO^{6}$
Papavérine	$C^{40}H^{21}AzO^{8}$

La narcotine et la narcéine ne diffèrent que par les éléments de l'eau $H^{4}O^{4}$:

Narcotine	$C^{46}H^{29}AzO^{18}$
Narcéine	$C^{46}H^{25}AzO^{14}$

J'ai établi antérieurement que la narcotine peut être envisagée comme un composé de cotarnine avec une substance que j'ai désignée sous le nom d'*hydrure d'opianyle*. Il n'est pas impossible que l'opianine de M. Hinterberger (1) ait une constitution analogue. Les analyses de ce chimiste ont laissé subsister des incertitudes relativement à la véritable formule de cet alcaloïde.

On peut représenter sa composition par la formule

$$C^{66}H^{37}AzO^{22}$$

qui s'accorde suffisamment avec les analyses et particulièrement avec les premiers dosages d'azote que M. Hinterberger a publiés (les dosages d'azote publiés plus tard paraissent être inexacts). Si l'on veut admettre cette nouvelle formule, on découvre des rapports inattendus entre la constitution de l'opianine, de la narcotine et de la narcogénine. Ces rapports sont exprimés par les formules suivantes :

			Cotarnine.		Hydrure d'opianyle.
Opianine	$C^{66}H^{37}AzO^{22}$	=	$C^{26}H^{13}AzO^{6}$	+	$2(C^{20}H^{12}O^{8})$
Narcotine	$C^{46}H^{25}AzO^{14}$	=	$C^{26}H^{13}AzO^{6}$	+	$C^{20}H^{12}O^{8}$
Narcogénine . .	$2(C^{36}H^{19}AzO^{10})$	=	$2(C^{26}H^{13}AzO^{6})$	+	$C^{20}H^{12}O^{8}$

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. XXXVII, p. 50.

Il reste à mentionner un fait curieux, qui a été observé en examinant la réaction de l'acide sulfurique sur l'acide opianique. Cette réaction donne lieu à une véritable matière colorante donnant avec les mordants de fer et d'alumine toutes les couleurs que produit la garance elle-même. Comme l'alizarine $C^{20}H^6O^6$ ne diffère de l'acide opianique que par les éléments de 4 équivalents d'eau, il n'est pas impossible que la nouvelle matière colorante ne soit identique avec l'alizarine. Ce point exige de nouvelles recherches.

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Extraits par M. VERDET.

Mémoire sur la Diathermanéité des gaz et des liquides colorés; par M. Franz (1).

Les effets qui résultent du passage de la chaleur rayonnante à travers les liquides et les gaz ont été fort peu étudiés jusqu'ici. Il n'a été fait aucune expérience sur les gaz, et, quant aux liquides, on n'a rien ajouté aux expériences de M. Melloni, qui se rapportent presque exclusivement aux huiles et à quelques liquides remarquables par leur opacité, tels que le chlorure de soufre; le cas le plus intéressant, celui des dissolutions, n'a pas encore été étudié.

M. Franz, qui s'est proposé de combler cette lacune, a fait usage des procédés ordinaires d'observation. La pile thermo-électrique n'offrait rien de particulier dans sa construction. Le galvanomètre était un galvanomètre disposé suivant le système de MM. Gauss et Weber, dont les dé-

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome XCIV, page 337, mars 1855.



viations se mesuraient par l'observation de l'image d'une règle divisée réfléchie sur un miroir mobile avec le barreau aimanté. La source de chaleur était une lampe d'Argant, à réflecteur parabolique. Les gaz étaient renfermés dans des tubes de verre noircis à l'intérieur, dont le diamètre intérieur était de 27 à 29 millimètres, et la longueur tantôt de 452, tantôt de 900 millimètres. Ces tubes étaient fermés à leurs extrémités par des plaques de verre de 2 millimètres d'épaisseur et étaient munis latéralement d'orifices à robinet qui permettaient de les mettre en rapport avec la machine pneumatique. On faisait le vide et on laissait rentrer deux fois le gaz avant de procéder à l'expérience. Lorsqu'on opérait avec le chlore ou l'acide hypoazotique, on remplissait l'appareil en le faisant traverser par un courant de gaz un peu prolongé; dans le cas du brome, on introduisait dans le tube un verre de montre plein de brome liquide qu'on vaporisait par l'action de la chaleur. Les liquides étaient renfermés dans des flacons cubiques percés sur deux faces opposées de trous fermés avec des lames de verre à faces parallèles. La distance de ces lames et par conséquent l'épaisseur des liquides était de 63 millimètres.

Dans les expériences sur les gaz, on prenait toujours pour terme de comparaison la chaleur transmise par le tube plein d'air raréfié sous la pression de 5 millimètres; dans le cas du chlore, de l'acide hypoazotique et des vapeurs de brome, on comparait directement ces gaz à l'air atmosphérique ordinaire, qu'on avait préalablement comparé à l'air atmosphérique raréfié. Dans les expériences sur les liquides, le terme de comparaison était la chaleur transmise par le flacon plein d'eau distillée.

On s'assurait directement, pendant la durée d'une même série d'expériences, de la constance de la source calorifique. Dans des expériences exécutées à des époques différentes, on s'arrangeait de manière à obtenir des effets galvanométriques différents, en faisant varier la distance de la

source à la pile. Les déviations galvanométriques observées étaient les déviations stationnaires qui s'établissaient, en général, au bout de cinquante à soixante secondes; elles n'excédaient jamais 3 degrés et pouvaient en conséquence être regardées comme proportionnelles aux intensités du courant thermo-électrique.

Toutes les expériences ont été faites dans une chambre dont la température était maintenue à 12 degrés centigrades.

Expériences sur les gaz.

M. Franz a commencé par étudier l'air atmosphérique. En se servant d'un grand tube de 900 millimètres, successivement rempli d'air raréfié à la pression de 5 millimètres et d'air ordinaire, il a constamment obtenu des déviations galvanométriques plus fortes dans le premier cas que dans le second. Le tableau suivant contient les résultats de sept séries d'expériences, dont chacune a compris 5 à 8 observations individuelles.

CHALEUR TRANSMISE		PERTE DE CHALEUR à travers l'air ordinaire, la chaleur transmise par l'air raréfié étant supposée égale à 100.
A travers l'air raréfié	A travers l'air ordinaire.	
46,34	44,7	3,54
45,825	44,66	3,55
37,3	36,0	3,49
41,44	40,2	3,00
41,85	40,9	2,28
55,83	54,4	2,75
25,00	24,2	3,20
		Moyenne 2,97

Ainsi une couche d'air de 900 millimètres de longueur, à la pression ordinaire, absorbe à peu près $\frac{3}{100}$ de la chaleur que transmettrait une même longueur d'air raréfié.

Les autres gaz incolores ont à peu près le même pouvoir

absorbant. Ainsi, l'on trouve que les transmissions de l'hydrogène, de l'acide carbonique et de l'oxygène sont respectivement égales à 97,39, 97,14 et 97, les gaz étant toujours pris sous une longueur de 900 millimètres, et la transmission de l'air raréfié étant supposée égale à 100.

Les gaz colorés absorbent, au contraire, une proportion de chaleur beaucoup plus grande. Ainsi la comparaison de l'air atmosphérique ordinaire avec les vapeurs de brome, ou plutôt avec l'air saturé de vapeur de brome, a donné les résultats suivants :

CHALEUR TRANSMISE		PERTE DE CHALEUR à travers l'air saturé de vapeur de brome, la chaleur transmise par l'air ordinaire étant supposée égale à 100.
Par l'air ordinaire.	Par l'air saturé de vapeur de brome.	
19,75	16,4	16,75
70,0	57,0	18,57
117,3	96,3	17,87
45,7	37,87	17,14
91,5	76,5	16,39
90,75	75,0	17,38
70,0	57,75	17,50
		Moyenne 17,37

Les expériences ont été faites avec un tube de 452 millimètres de longueur seulement. Si l'on rapporte la perte de chaleur à l'air raréfié, on trouve qu'elle est égale à 19,85; la chaleur transmise par l'air saturé de vapeur de brome, comparée à la chaleur transmise par l'air raréfié, peut donc s'exprimer par 80,15.

Trois séries d'expériences sur l'acide hypoazotique comparé à l'air atmosphérique sous une longueur de 452 millimètres ont donné les pertes de chaleur 8,45, 6,9 et 8,0. On en conclut que la transmission de l'acide hypoazotique rapportée à celle de l'air raréfié peut s'exprimer par 89,55.

Enfin trois séries d'expériences sur le chlore, exécutées dans les mêmes conditions que les précédentes, ont donné les pertes de chaleur 5,6, 4,1 et 6,55. On en conclut pour la transmission du chlore le nombre 91,72.

M. Franz a fait aussi quelques expériences sur la vapeur d'iode qui ne lui ont pas donné de résultats numériques suffisamment précis, mais qui ont démontré que la vapeur d'iode était moins diathermane qu'aucun des gaz précédemment étudiés. La nécessité d'une température élevée pour réduire l'iode en vapeurs et la condensation de ces vapeurs qui a toujours lieu sur les parois des vases de verre où on les renferme, sont des difficultés qui n'ont pas permis à M. Franz de prendre des mesures exactes.

Expériences sur les liquides.

M. Franz a étudié un certain nombre de dissolutions et il a comparé leur pouvoir absorbant à celui de l'eau distillée. Il a d'ailleurs réuni dans une même série d'expériences les dissolutions de couleurs semblables.

Dissolutions incolores. — La seule dissolution incolore étudiée par M. Franz est la dissolution concentrée de sel marin. La présence du sel dissous dans l'eau diminue notablement le pouvoir absorbant de ce liquide, ainsi que le montre le tableau suivant :

CHALEUR TRANSMISE	
A travers l'eau distillée.	A travers la dissolution de sel marin.
55,6	62,0
50,95	55,5
49,0	54,7

Si l'on désigne par 100 la chaleur transmise par l'eau

distillée, la chaleur transmise par la dissolution est égale à 111.

Dissolutions bleues. — M. Franz a étudié les dissolutions de sulfate de cuivre, de bleu de Prusse et d'indigo. La dissolution concentrée de sulfate de cuivre est à peu près entièrement athermane pour les rayons émanés d'une lampe d'Argant, et on ne peut faire d'expériences que sur les dissolutions très-étendues. M. Franz a préparé deux dissolutions de ce genre, la première en mélangeant 9 parties d'eau et 1 partie de dissolution concentrée, la seconde en versant 10 gouttes de la dissolution concentrée dans 300 grammes d'eau. Il a obtenu les résultats suivants :

CHALEUR TRANSMISE		PERTE DE CHALEUR, par rapport à la chaleur transmise par l'eau distillée (1).
Par l'eau distillée.	Par la première dissolution.	
95,1	3,97	95,83
80,0	3,44	95,74
		Moyenne 95,78
	Par la seconde dissolution.	
81,5	62,16	22,73
80,0	62,60	22,00
		Moyenne 22,36

(1) Dans ce tableau, et dans les suivants, la chaleur transmise par l'eau distillée est supposée égale à 100

Les dissolutions de bleu de Prusse sont encore moins diathermanes. En versant 1 goutte de sesquichlorure de fer et 2 gouttes de prussiate rouge de potasse dans 300 grammes d'eau distillée, on obtient un liquide dont la diathermanéité n'est que les $\frac{6}{100}$ de celle de l'eau.

Les dissolutions d'indigo sont, au contraire, assez diather-

manes. M. Franz en a préparé deux, la première en mélangeant 10 parties d'eau distillée avec 1 partie de dissolution concentrée, la seconde en mélangeant 100 parties d'eau distillée avec 1 partie de dissolution concentrée. Ces dissolutions lui ont donné les résultats suivants :

CHALEUR TRANSMISE		PERTE DE CHALEUR
Par l'eau distillée.	Par la première dissolution.	Par rapport à la chaleur transmise par l'eau distillée.
81,0	41,3	490,1
73,0	40,0	45,20
81,8	45,7	44,23
		Moyenne 46,14
	Par la seconde dissolution.	
81,0	56,8	29,88
73,0	54,35	25,55
81,8	60,5	26,04
		Moyenne 27,16

Dissolutions vertes. — M. Franz a étudié diverses dissolutions de sulfate de protoxyde de fer; savoir : 1° la dissolution concentrée; 2° un mélange de 1 partie d'eau et de 1 partie de la dissolution concentrée; 3° un mélange de 9 parties d'eau et de 1 partie de la dissolution concentrée. Il a obtenu les résultats suivants :

CHALEUR TRANSMISE		PERTE DE CHALEUR par rapport à la chaleur transmise par l'eau distillée.
Par l'eau distillée.	Par la première dissolution.	
72,5	3,0	96,86
68,1	3,42	94,98
66,1	2,8	95,76
66,9	3,2	95,22
		Moyenne 95,45
	Par la seconde dissolution.	
66,1	5,37	91,88
68,1	6,14	90,98
72,5	6,05	91,66
66,9	5,85	91,26
		Moyenne 91,445
	Par la troisième dissolution.	
72,5	22,15	69,45
68,1	21,86	67,90
66,1	20,1	69,59
66,9	21,6	67,71
		Moyenne 68,66

La dissolution du sulfure de cuivre dans l'albumine est, comme on sait, d'une couleur verte, M. Franz lui a trouvé une diathermanéité des plus faibles. En versant 20 ou 30 gouttes de cette liqueur dans 300 grammes d'eau, il a obtenu deux dissolutions qui ont donné des pertes de chaleur représentées par 66,26 et 82,55, la chaleur transmise par l'eau distillée étant comme toujours supposée égale à 100.

Enfin le chlorure de cuivre en dissolution très-étendue a donné les résultats suivants : 10 gouttes de dissolution concentrée versées dans 300 grammes d'eau ont suffi pour déterminer une perte de chaleur représentée par 48,91; lors-

qu'on a versé 30 gouttes de la dissolution dans le même poids d'eau distillée, la perte s'est élevée à 82,55.

Dissolutions jaunes. — Les seules dissolutions jaunes étudiées par M. Franz sont les dissolutions concentrées de chromate neutre et de bichromate de potasse. Elles sont l'une et l'autre assez diathermanes pour la chaleur de la lampe d'Argant. C'est ce que le tableau suivant met en évidence :

CHALEUR TRANSMISE		PERTE DE CHALEUR par rapport à la chaleur transmise par l'eau distillée
Par l'eau distillée.	Par la dissolution de chromate neutre de potasse.	
81,8	72,64	11,19
95,9	74,625	13,13
80,5	71,4	11,30
		Moyenne 11,87
	Par la dissolution concentrée de bichromate de potasse.	
81,8	78,425	4,13
85,9	82,46	4,01
80,5	77,87	3,27
		Moyenne 3,80

Dissolutions rouges. — Les dissolutions rouges étudiées par M. Franz ont été l'oxalate double de chrome et de potasse, la teinture de camomille et la liqueur qu'on obtient en mélangeant une dissolution de sesquichlorure de fer avec une dissolution de sulfocyanure de potassium.

Avec ces deux dernières dissolutions M. Franz a préparé quatre liqueurs différentes en versant successivement dans 300 grammes d'eau 3, 5, 10 et 20 gouttes de chacune des deux dissolutions. L'expérience lui a ensuite donné les nombres suivants :

CHALEUR TRANSMISE		PERTE DE CHALEUR
Par l'eau distillée.	Par la première liqueur.	Par rapport à la chaleur transmise par l'eau distillée.
56,00	51,14	8,68
75,26	68,65	8,78
76,1	68,7	9,73
64,06	58,88	8,09
85,00	78,1	8,12
		Moyenne 8,68
	Par la deuxième liqueur.	
75,26	67,00	10,97
76,1	66,75	12,29
62,65	55,8	10,93
85,0	73,7	3,29
		Moyenne 11,87
	Par la troisième liqueur.	
75,26	60,7	19,35
62,7	49,2	21,53
61,5	48,7	20,81
85,0	69,7	18,00
		Moyenne 19,92
	Par la quatrième liqueur.	
62,7	48,77	22,22
60,6	47,24	22,05
65,1	52,38	19,54
85,0	66,4	21,89
		Moyenne 21,42

La dissolution d'oxalate double de potasse et de chrome, à peu près entièrement opaque par la lumière, parut assez diathermane par la chaleur, et donna les résultats suivants :

CHALEUR TRANSMISE		PERTE DE CHALEUR par rapport à la chaleur transmise par l'eau distillée.
Par l'eau distillée.	Par la dissolution.	
64,1	46,9	26,83
70,0	50,3	28,14
52,4	38,3	26,91
66,5	49,7	25,26
		Moyenne 26,78

Enfin, la teinture alcoolique de camomille fut comparée directement à l'alcool contenant 30 pour 100 d'eau, et l'alcool à l'eau distillée. Les quantités de chaleur transmises par ces trois liquides furent entre elles comme les nombres 112,4, 129,7 et 100.

L'ensemble des résultats qui précèdent montre clairement qu'il n'y a pas de rapport constant entre la coloration et la diathermanéité des liquides. On peut dire qu'en général les liquides les plus diathermanes, pour le rayonnement de la lampe d'Argant, sont ceux qui transmettent en plus grande abondance les rayons de l'extrémité la moins réfrangible du spectre; mais cette relation n'est pas absolue.

Note sur quelques expériences faites avec le câble sous-marin du télégraphe électrique de la Méditerranée; par M. Wheatstone (1).

Communiquée à la Société Royale de Londres le 22 mars 1855.

On se rappelle sans doute les expériences de M. Faraday sur les fils télégraphiques enfouis dans le sol de Londres à Manchester, qui ont été décrites au tome XLI de ces *Annales*. M. Wheatstone s'est servi du câble destiné à établir une communication télégraphique sous-marine entre le

(1) *Philosophical Magazine*, 4e série, tome X, page 56.

port de la Spezzia et l'île de Corse, pour confirmer les expériences de M. Faraday et y ajouter quelques faits importants. Le câble dont il s'agit, fabriqué par MM. Kuper et Cie, de Greenwich, était formé de six fils de cuivre de 177000 mètres de longueur sur 1 millimètre de diamètre, isolés les uns des autres par des enveloppes de gutta-percha de $2^{mm},5$ d'épaisseur, et réunis en un seul faisceau par douze gros fils de fer enroulés en hélice tout autour; l'ensemble de ces gros fils de fer formait une sorte de couverture métallique de $8^{mm},4$ d'épaisseur. Ce câble était placé, replié sur lui-même, dans un puits parfaitement sec, de manière que ses deux extrémités fussent à la disposition de l'observateur. Réunissant d'une manière convenable les bouts des six fils qui le constituaient, M. Wheatstone avait transformé le système en un fil unique de 1062000 mètres de longueur. La pile voltaïque employée se composait de 144 éléments réunis en 12 éléments multiples.

Les fils, leurs enveloppes de gutta-percha et l'enveloppe extérieure en fer constituaient évidemment une immense bouteille de Leyde qu'on pouvait charger à l'aide de la pile. M. Wheatstone a répété ainsi les expériences de M. Faraday sur la charge que prend un fil enfoui sous le sol, par rapport auquel la terre joue le rôle d'une armature externe de bouteille de Leyde. Il a confirmé les résultats annoncés par M. Faraday sans d'ailleurs rien observer de nouveau.

La présence de cette armature conductrice a pour effet, ainsi que M. Faraday l'a fait voir, de retarder la vitesse de l'électricité dans le fil conducteur, et, par conséquent, de rendre le fil très-propre aux expériences sur la propagation du fluide électrique. Si l'on place deux galvanomètres aux extrémités du fil et un troisième au milieu (c'est-à-dire entre la seconde extrémité du troisième fil et la première extrémité du quatrième); si l'on fait communiquer l'un des pôles de la pile et l'un des galvanomètres extrêmes avec la terre, et qu'ensuite on fasse communiquer l'autre galvano-

mètre extrême avec le second pôle de la pile, on voit l'aiguille de ce galvanomètre dévier la première, puis celle du galvanomètre intermédiaire, et enfin celle du troisième galvanomètre. Tel est le fait remarquable observé par M. Faraday. En modifiant un peu les conditions de l'expérience, M. Wheatstone est parvenu à renverser l'ordre successif des déviations. A cet effet, il a fait communiquer le premier galvanomètre avec la pile, en laissant isolée l'extrémité du troisième. A l'instant où cette extrémité a été mise en communication avec le sol, l'aiguille du troisième galvanomètre a dévié, celle du deuxième un instant après, et, en dernier lieu, celle du premier. Dans une autre expérience, on a fait communiquer les deux galvanomètres extrêmes avec la pile sans l'intermédiaire du sol. A l'instant où le circuit a été fermé, les deux galvanomètres extrêmes ont dévié en même temps, et le galvanomètre intermédiaire quelque temps après. Si, au contraire, le circuit était interrompu au milieu, à l'instant de la fermeture, le galvanomètre intermédiaire a immédiatement dévié, et les deux extrêmes quelque temps après.

M. Wheatstone a fait communiquer l'un des pôles de la pile avec le sol, et l'autre avec le fil, par l'intermédiaire d'un galvanomètre très-sensible. La seconde extrémité du fil étant isolée, il n'y avait point de circuit fermé. Néanmoins, l'aiguille du galvanomètre a dévié et s'est maintenue dans une position constante, environ à 33 degrés du zéro, manifestant ainsi un très-faible courant, qui ne peut être attribué qu'à la déperdition continuelle de l'électricité statique dont le fil est chargé dans toute sa longueur. En introduisant successivement dans l'expérience les divers fils qui composaient le câble, M. Wheatstone a obtenu des déviations sensiblement proportionnelles au nombre des fils mis en usage. Le courant dont il s'agit serait donc à peu près proportionnel à la longueur du fil qui communique avec la pile. Mais cette intensité n'est pas la même dans

toute l'étendue du fil. Si, dans une expérience où les six fils du câble sont employés, on place successivement le galvanomètre près de la pile, entre le premier et le second fil, entre le second et le troisième, et ainsi de suite, la déviation galvanométrique diminue à peu près proportionnellement à la distance du galvanomètre à l'extrémité du sixième fil. En comparant ensemble les nombres obtenus dans ces deux dernières séries d'expériences, M. Wheatstone a vu que la déviation du galvanomètre ne dépend que de la longueur du fil dont il est suivi, et est indépendante de la longueur du fil qui le sépare de la pile. Ainsi, un galvanomètre communiquant directement avec la pile, et suivi d'un fil de 177 kilomètres de longueur, dévie exactement de la même quantité qu'un galvanomètre séparé de la pile par cinq fils de 177 kilomètres, et suivi d'un seul fil de cette longueur. Il semble résulter de là que la charge électrique, aux divers points d'un fil qui communique avec l'un des pôles de la pile, est la même dans toute l'étendue du fil, et est indépendante de sa longueur.

Note sur la chaleur qui se développe lorsque les cristaux de soufre fondu changent de forme cristalline; par M. Mitscherlich (1).

Lue à l'Académie des Sciences de Berlin, le 6 décembre 1852.

La transformation graduelle du soufre prismatique obtenu par fusion en soufre octaédrique est un fait connu depuis longtemps. On sait aussi que la transformation peut être plus ou moins rapide suivant les circonstances. Dans un groupe peu nombreux de cristaux, séparés d'une grande masse de soufre cristallisé avant qu'elle soit refroidie, la transformation est très-lente. Elle est un peu plus rapide dans une masse compacte et un peu considérable de cristaux enchevêtrés; mais elle est singulièrement accélérée par le contact des liquides qui peuvent dissoudre le soufre, parti-

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome LXXXVIII, page 328.

culièrement par le contact du sulfure de carbone. Si, dans une dissolution de sulfure de carbone saturée de soufre, on plonge des cristaux prismatiques récemment préparés, la transformation est instantanée, et il se produit à l'intérieur, comme à la surface des cristaux, de petits octaèdres rhombiques nettement reconnaissables. Dans la transformation spontanée du soufre prismatique, rien n'est plus rare, au contraire, que la production d'octaèdres bien caractérisés.

Lorsque le changement de forme est ainsi rendu instantané, il est possible de mesurer le dégagement de chaleur qui l'accompagne. A cet effet, M. Mitscherlich a versé un poids connu de sulfure de carbone saturé de soufre dans un flacon de verre enveloppé de substances très-peu conductrices; il y a ajouté un poids également connu de soufre en cristaux prismatiques, et il a agité le tout pendant quelques minutes. Au bout de six minutes, la transformation était complète et l'élévation de température atteignait 6°,1. En tenant compte des poids du soufre et du sulfure de carbone employés, ainsi que de leurs chaleurs spécifiques, M. Mitscherlich a trouvé que les cristaux prismatiques, en passant à la forme octaédrique, dégagent assez de chaleur pour élever de 12 degrés leur propre température.

M. Mitscherlich a encore opéré d'une autre manière. Il a déterminé la transformation rapide du soufre prismatique simplement par l'agitation, et il a mesuré l'élévation de température produite. Si la masse de soufre employée est très-considérable et si le réservoir du thermomètre est plongé au milieu, les résultats obtenus peuvent être regardés comme exacts; la chaleur dégagée dans les couches centrales ne peut, en effet, se perdre que très-difficilement par voie de conductibilité et est presque tout entière employée à élever la température de ces couches. Cependant, comme l'expérience dure assez longtemps, il est utile de prendre

quelques précautions. M. Mitscherlich faisait fondre une grande masse de soufre (environ 50 kilogrammes) dans un vase de fer et la faisait cristalliser dans un vase de bois. Au bout de trois heures, la cristallisation étant suffisamment avancée, il vidait le soufre encore liquide, brisait la masse solide en petits fragments et la laissait refroidir. Lorsqu'elle avait pris la température de l'extérieur, il en détachait rapidement toutes les parties où la transformation n'avait pas encore commencé, et les introduisait, avec un thermomètre, dans un vase enveloppé de matières peu conductrices, qu'il agitait ensuite constamment. L'expérience n'étant terminée qu'au bout d'une heure environ, il était nécessaire de corriger ou d'éviter entièrement l'effet de la perte de chaleur due au rayonnement et au contact de l'air. Pour y parvenir, M. Mitscherlich commençait l'expérience dans une chambre dont la température était de 2 degrés supérieure à la température initiale du soufre. Lorsque la température du soufre s'était élevée de 4 degrés, il passait dans une autre chambre dont la température était de 4 degrés supérieure à celle de la première; il s'arrangeait d'ailleurs pour terminer l'expérience dans une chambre dont la température fût à peu près la température finale du soufre. L'élévation de température ainsi obtenue a été de 12°,1. En tenant compte de la chaleur spécifique du soufre, on en déduit que la chaleur dégagée a été de 2,27 unités de chaleur par unité de poids.

Expériences sur la conductibilité calorifique de quelques roches ; par M. Helmersen (1).

M. Helmersen a appliqué la méthode de M. Despretz à la détermination des conductibilités relatives de quelques roches appartenant aux espèces les plus répandues à la surface du globe. Les échantillons de ces roches (recueillis tous

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome LXXXVIII, page 461, 1853.

dans l'Altaï) étaient taillés en forme de tiges parallélipipédiques à base carrée, de 456 millimètres de longueur sur 38 millimètres de côté. A des intervalles de 67 millimètres se trouvaient pratiqués sur chaque tige quatre trous cylindriques qu'on remplissait de mercure et où l'on introduisait les réservoirs de thermomètres sensibles. Les tiges étaient peintes en noir à leur surface extérieure, et une de leurs extrémités se trouvait en contact avec de l'eau bouillante, à l'aide d'une disposition analogue à celle de l'appareil d'Ingenhouz. Au bout de deux ou trois heures les thermomètres étaient sensiblement stationnaires, et on notait les excès de leurs températures sur la température ambiante.

Le tableau suivant contient les résultats des expériences. Les températures y sont exprimées en degrés Réaumur. Les diverses roches sont rangées dans l'ordre décroissant des conductibilités.

NATURE DES ROCHES.	EXCÈS STATIONNAIRES DE TEMPÉRATURE des thermomètres.			
	N° I.	N° II.	N° III.	N° IV.
Quartz	12,45	4,8	2,1	1,1
Micaschiste quartzeux	11,5	4,1	1,7	0,7
Granit à grains fins, pauvre en mica	8,6	2,4	0,8	0,3
Marbre blanc à grains fins (semblable au marbre de Carrare)	8,1	2,1	0,85	0,4
Porphyre-aphanite, avec cristaux d'albite	8,55	2,20	0,75	0,35
Serpentine dure	7,85	2,15	0,95	0,45
Grès à grains fins avec ciment argileux	8,7	2,30	1,05	0,7
Calcaire	7,75	2,10	0,75	0,35

Observations météorologiques faites à l'Observatoire de Paris. — SEPTEMBRE 1855.

JOURS DU MOIS.	9 HEURES DU MAT. Temps vrai.			MIDI. Temps vrai.			3 HEURES DU SOIR. Temps vrai.			6 HEURES DU SOIR. Temps vrai.			9 HEURES DU SOIR. Temps vrai.			MINUIT Temps vrai.			THERMOM.		ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS A MIDI.
	Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Thermom. tournant.	Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Thermom. tournant.	Barom. à 0°.	Thermom. extér fixe et corr.	Thermom. tournant.	Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Thermom. tournant.	Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Thermom. tournant.	Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Thermom. tournant.	Maxima.	Minima.		
1	761,36	16,3	16,3	761,32	18,3	18,4	761,22	18.7	18,2	761,09	17,8	17,8	761,68	15,4	15,3	760,96	14,9	14,6	20,9	15.3	Couvert...	N.N.O. faib.
2	759.83	14,4	»	759,53	15,0	»	758,43	15,7	16,2	758,07	15,7	»	758,10	15,3	»	757,86	13,3	»	15.9	13,9	Couvert	N.N.E. t-f.
3	756.29	15,3(1)	»	756,00	15,9	»	755,28	17,5	»	754,69	16,1	»	754,29	15,7	»	754,21	15,5	»	18,1	10.7	Couvert....	N. N. O.
4	754,51	18,1	»	753,41	21,5	20,9	752,70	22,5	22,1	752,31	21,5	20,8	752,58	18,1	18,1	752,27	15,1	15,0	22.8	13.1	Beau ; cumulus........	N. E. as. f.
5	752,94	16,3	16,6	753,44	15,1	14,9	752,97	16,7	17,1	753,51	16,3	16,5	754,80	15,3	16,0	755,75	13,0	13,0	16,7	13,6	Très-nuageux	N. fort.
6	759,25	14,2	14,5	760,14	15,5	16,1	760,46	16,1	16,3	761,60	15,5	16,1	763,31	12,5	12,0	764,64	11,0	11,0	16,9	11,1	Couvert ; nuageux	N. E. t.-f.
7	767,57	13,6	13,7	766.34	17,2	17,0	765,91	18,4	»	765,75	17,4	17,4	766.56	14,3	»	766,90	12,3	13,9	18.5	9,1	Beau; nuages..........	N.N.E. fort
8	766,04	14,7	»	764,60	18,2	»	763,77	19,9	»	762,97	18,5	18,4	762,76	16,1	15,9	761.82	12.2	12,0	20.1	9.1	Beau	N. N. E. m.
9	761,19	15,9	15,6	560,15	20,1	18,9	759,32	22,1	10,2	758,99	18,7	18,1	759,40	15,3	16,1	759,26	12,5	13,6	22.4	9.1	Beau ; vapeurs.	N.N.O faib
10	757,89	14,5	15,1	757.16	17,3	17,4	756,02	18,9	48,2	755,57	18,3	18,1	755,76	15,2	15,9	755,51	12,5	13,2	22,0	9,5	Nuageux ; ecl au N. E.	N.E. as. fort.
11	756,07	10,5	*11,7	756,25	13,1	*13,6	756,70	14,1	»	757,48	15,7	»	758,95	14,7	15,6	759,66	12,8	13,7	15,7	10,4	Couvert ; pluie.........	N.O. as. faib.
12	761,65	12,7	14,5	761,41	17,5	17,2	760,82	20,1	19,5	760,37	18,7	»	761,35	14,8	15,5	761,30	11,5	11,6	20.2	8,1	Beau ; qq. cumulus....	N. faible.
13	760,34	15,5	»	759,14	19,8	19,3	757 61	21,2	20,2	757,04	19,1	18.2	757,15	15,1	15,0	756,13	14,9	»	22,4	9,7	Beau ; qq. cirrus......	N. ass. fort.
14	755,23	14,5	»	755,04	15,7	»	754.48	17,4	»	»	»	»	755,33	15,4	15,7	756,84	12,9	13,8	20.4	13,5	Couvert...	O S.O faib.
15	760,37	13,9	»	761,07	14,9	»	760,90	16,4	»	761.04	14,8	16,2	762,04	10,5	10,1	762,04	8.8	8,9	18,2	11,8	Couvert.......	N. O.
16	762,51	16,3	15,2	761,60	19,5	18,7	760,82	21,4	20,3	761,01	18,8	18,1	761,28	14,8	14,9	761,13	12,3	12,2	22,1	8.5	Nuageux.........	S.S.O. faip.
17	760,05	17,5	15,9	759,03	19,2	19,6	757,83	20,3	20,7	756,97	19,2	18,8	757,09	16,0	16,4	756,89	13,7	14,8	21,1	10,3	Nuageux	O. faible.
18	756,07	21,7	16,4	755,41	19,9	19,7	754,89	21,7	20,7	754.83	20,3	19,4	755,26	16,3	16,1	755,50	14,0	13,9	21,9	10,7	Beau ; vapeurs.	N. faible.
19	755,50	17,9	18,4	756.42	21,7	20,3	756,40	22,3	19,9	756,53	20,7	»	757,59	16,9	16,8	758,27	13,8	13,9	23,4	11,4	Beau ; cumulus........	N.O. faible
20	760,37	16,7	17,1	760,61	21,9	21,6	760,44	22,9	23,3	760,61	21,1	21,4	762,21	18,2	18,2	763,00	14,5	»	23,3	11,0	Nuageux	S.O. faible.
21	764.24	17,6	17,3	763,67	21,9	21,4	762,68	22,6	23,5	762,68	20,9	20,2	762,92	19,2	19,0	762,61	16,7	16,2	23,2	12,2	Beau ; qq. p. cum.....	O.N.O. faib.
22	762,16	18,2	18,1	760,98	21,8	22,2	760,40	23,7	23,3	760,69	20,8	20,9	761,38	17,3	18,5	761.66	15,5	16,2	24.4	12.4	Beau; vapeurs...... ..	E. faible.
23	763.00	18.4	18,4	762,70	21,9	21,4	762,11	23,7	23,0	762,26	22,7	22,1	762,81	17,2	17,1	763,18	14,8	15,2	24,1	13,1	Beau ; vapeurs.	E. faible.
24	764,80	16,3	15,7	765,07	16,4	16,9	764,01	17,4	17,4	764,74	15,9	15,7	765,73	14,5	15,4	765,84	12,2	12,8	17,6	13.8	Couvert...	N.N.O. faib.
25	766.03	11,2	11,2	765,23	14,5	14,5	763,86	16,4	16,4	763,72	14,7	14,4	763,95	11,0	11,0	763.40	9,3	9,1	16,6	7,5	Beau; qq. p. cum.....	N. E. fort
26	762,00	13,3	12,2	761,14	15.5	15,6	759,84	17,2	16,9	759,54	15,7	15,6	759,23	12,1	12,3	759,32	7,9	8,5	17,4	6,5	Beau	E.N.E. fort.
27	758,50	15,0	15,0	757,63	21.1	21,6	756,57	22,7	22,5	755,70	18,9	18,4	755,51	16,5	16,1	754,35	13,3	14,4	23,2	4,4	Beau ; cirrus...	S.S.O. fort
28	752,78	16,7	16,6	751,04	21,3	19,7	749,78	17,8	17,6	748,96	15,7	15,5	748,89	14,7	17,2	748,17	14,5	16,8	21,7	10,4	Nuageux...............	S. E. as. f.
29	748,22	17,9	17,8	747.70	20,5	18,8	746,43	22,2	19,8	746,26	19,8	19,7	746,52	18,2	18,1	746,68	16,6	18,5	23,0	13,2	Couv.; qq. éclaircies..	S.S.O. faib
30	744,71	15,4	*16,2	743,59	16,3	*16,2	743,43	16,5	16,4	745,39	14,4	14,7	746,87	12,8	15,4	747,27	11,5	12,3	18.1	14.6	Couv. ; pluie par mom.	E. S. E.

(1) Cette observation a été faite à 9 h. 15 m.

Quantité de pluie en millimètres tombée pendant le mois : Cour, 12mm,27; terrasse, 9mm,95.

Nota. Les astérisques placés dans la colonne du thermomètre tournant indiquent que ce thermomètre, qui n'est, jusqu'à nouvel ordre, qu'un thermomètre d'essai, était mouillé par la pluie.

RECHERCHES SUR LES AMIDES;

PAR MM. CH. GERHARDT ET L. CHIOZZA.

Présentées à l'Académie des Sciences, le 18 juillet 1853.

La découverte de l'oxamide a été féconde pour la chimie organique. Depuis l'important travail publié sur cette substance par M. Dumas (1), les chimistes ont considérablement multiplié le nombre des composés analogues, et les acides amidés, les amides, les nitriles, les anilides sont tour à tour venus accroître nos connaissances sur ces produits remarquables. M. Balard (2) a décrit le premier acide amidé (l'acide oxamique); Laurent (3) a précisé ensuite le mode de réaction de l'ammoniaque et des acides bibasiques anhydres, en prouvant qu'il donne lieu aux sels ammoniacaux des acides amidés correspondants; M. Malaguti (4) a généralisé quelques métamorphoses des amides; MM. Dumas, Malaguti et Leblanc (5), ainsi que MM. Frankland et Kolbe (6) ont démontré l'identité des éthers cyanhydriques et des nitriles dont M. Fehling (7) avait obtenu le premier exemple (benzonitrile) par la déshydratation d'une amide ou d'un sel d'ammoniaque; enfin l'un de nous, en découvrant les anilides et les acides anilidés, a mis en évidence

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, tome XLIV, page 129; tome LIV, page 240.

(2) *Ibid.*, 3e série, tome IV, page 93.

(3) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, tome XVIII, page 446.

(4) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, tome XX, page 852.

(5) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, tome XXV, pages 442, 474, 657.

(6) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome LXV, page 260.

(7) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome XLIX, page 91.

la parfaite ressemblance qui existe entre l'ammoniaque et les alcalis organiques, sous le rapport du mode de formation et des propriétés de leurs amides. Nous croyons aussi devoir mentionner que l'un de nous (1) a appelé l'attention des chimistes sur les analogies de production et de transformation qu'on observe, d'une part entre les éthers neutres et les amides neutres, et de l'autre entre les acides viniques et les acides amidés.

Quant à la théorie générale par laquelle on a essayé de rattacher entre elles toutes les amides, elle a dû nécessairement suivre les différentes phases de nos connaissances. En rapprochant l'oxamide du composé obtenu depuis longtemps par MM. Gay-Lussac et Thenard avec l'ammoniaque et le potassium, on fut d'abord conduit à admettre l'existence d'un radical composé, l'*amidogène* NH^2, équivalent de O, et susceptible de se combiner avec les corps simples ou composés, de manière à former les amidures semblables aux oxydes. Plus tard, quand les amides neutres des sels d'ammoniaque acides ne comportaient pas ce genre d'interprétation, Laurent imagina d'introduire l'*imidogène* NH dans la théorie des amides, et de créer ainsi la classe des imides, dans laquelle vinrent se ranger la succinimide, la phtalimide, la paramide, etc. Mais ce nouveau radical devint également insuffisant par suite de la découverte d'amides ne contenant pas d'hydrogène. Il existe, en effet, une amide phosphorique, décrite par l'un de nous sous le nom de *biphosphamide,* qui renferme NPO, et à laquelle correspond le protoxyde d'azote NNO, comme amide de l'acide nitrique; la boramide, ou azoture de bore NB, ne renferme pas non plus d'hydrogène. Ces trois composés ne sauraient donc être formulés dans l'ancienne théorie, ni comme imides, ni comme amides. Si l'on considère le mode de formation de l'azote libre par le nitrite d'ammoniaque, on est également conduit à

(1) *Précis de Chimie organique.*

envisager ce gaz (nitrite d'ammoniaque moins de l'eau) comme l'amide de l'acide nitreux NN, et cependant la même théorie n'y est pas davantage applicable.

On comprend, d'après cela, pourquoi beaucoup de chimistes renoncent aujourd'hui à représenter les amides par des formules rationnelles et se bornent à les définir par une équation, en disant qu'elles sont des sels d'ammoniaque renfermant en moins un certain nombre d'atomes d'eau. Quelque rigoureuse que soit cette définition, elle est cependant bien insuffisante, car elle n'indique pas la parenté chimique qui rattache les amides aux autres classes de composés organiques, par exemple aux alcools et aux éthers; elle ne rappelle donc aucune analogie, et, par cela même, elle n'est guère propre à suggérer de nouvelles idées, à provoquer de nouvelles recherches. Les équations chimiques ne sont que des moyens de contrôle pour les formules, et rien de plus; mais pour que les formules soient fécondes, il faut, en outre, qu'elles peignent à l'esprit une certaine somme d'analogies et de rapports, ou, comme on dit, qu'elles représentent la constitution des corps. C'est ce que nous avons essayé de réaliser dans ce travail pour les amides : non pas que nous croyions être arrivés à trouver la constitution absolue de ces corps (cela nous paraît impossible pour toute espèce de substance), mais nous pensons avoir découvert les relations les plus prochaines qui existent entre les amides et les composés de chimie minérale appelés *oxydes, chlorures, azotures, etc.* Ce sont ces relations qu'auront à exprimer nos formules.

Voici les rapprochements, point de départ de nos recherches : Les amides, disions-nous, la benzamide, l'oxamide, sont à leurs acides respectifs ce que les alcalis volatils, l'éthylamine, la méthylamine sont à leurs alcools. Lorsqu'on traite les amides par l'acide nitreux, on obtient de l'azote et l'acide correspondant à l'amide; soumis au même traitement, les alcalis volatils donnent de l'azote et l'alcool cor-

respondant à l'alcali. Or, si l'on dérive les acides du type eau, comme on en dérive les alcools et les éthers, il est clair que logiquement les amides dériveront du type ammoniaque, puisqu'on dérive de ce même type les alcalis volatils. On a donc

Alcool.............. $\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O;$

Acide benzoïque..... $\left.\begin{matrix} C^7H^5O \\ H \end{matrix}\right\} O;$

et

Éthylamine.......... $\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N;$

Benzamide.......... $\left.\begin{matrix} C^7H^5O \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N.$

En d'autres termes, si les acides sont des oxydes, leurs amides représentent les *azotures* correspondants.

En partant de ce point de vue, on est naturellement conduit à effectuer sur les amides des substitutions semblables à celles que M. Hofmann a obtenues avec les alcalis volatils; on doit donc pouvoir, par double décomposition, remplacer dans les amides 1 ou 2 atomes d'hydrogène par leur équivalent du radical, qui, étant substitué à l'hydrogène de l'eau, produit les acides anhydres et les acides hydratés, tout comme le radical éthyle et ses homologues, contenus dans les alcalis volatils, produisent les alcools et les éthers par leur substitution à l'hydrogène de l'eau. Nos expériences mettent ce fait hors de doute.

Pour saisir toute la portée de ces expériences, il faut bien comprendre le sens des types eau, acide chlorhydrique, ammoniaque, que nous empruntons à la chimie minérale pour y rapporter les formules des composés organiques. Considérés au point de vue de la *série*, les termes dérivés de chacun de ces types n'ont pas des propriétés identiques;

mais leurs propriétés sont en progression, de manière à être d'autant plus différentes, qu'il existe un plus grand intervalle entre les places occupées dans la série par les termes soumis à la comparaison. Dans cet ordre d'idées, un même type peut donc comprendre à la fois des acides, des bases et des corps neutres : les acides sont placés à l'une des extrémités de la série, les bases sont placées à l'extrémité opposée, et les corps neutres, les sels, formant la transition entre les deux côtés extrêmes, se trouvent au centre. Si, pour abréger le langage, on désigne ces deux côtés extrêmes par les mots *positif* et *négatif*, on peut dire qu'il y a des groupements ou des radicaux organiques, comme le méthyle, l'éthyle, le phényle, qui, étant substitués à l'hydrogène des types en question, produisent des dérivés positifs, c'est-à-dire des corps plus ou moins semblables aux bases; tandis que d'autres groupements ou radicaux, comme l'acétyle, le benzoïle, le cumyle, donnent naissance, par une semblable substitution, à des dérivés négatifs, c'est-à-dire à des corps plus ou moins semblables aux acides. Ce point nous semble parfaitement démontré aujourd'hui pour les dérivés du type eau ou oxyde, comprenant les alcools, les éthers, les acides hydratés et les acides anhydres; il n'est pas moins évident pour les dérivés du type acide chlorhydrique qui correspondent aux différents oxydes organiques.

Quant aux dérivés du type ammoniaque, les chimistes, préoccupés sans doute de la constance des caractères chimiques dans les dérivés d'un même type, n'ont encore rapporté à l'ammoniaque que des corps ayant des propriétés manifestement alcalines. Sous ce dernier rapport, les belles recherches de MM. Wurtz et Hofmann ont enrichi la science d'un nombre considérable de composés; mais ceux-ci n'occupent évidemment que l'un des côtés extrêmes de la série, c'est-à-dire l'extrémité positive, déjà occupée par

l'alcool ou l'éther, ou en général par les oxydes organiques semblables aux bases, et renfermant les mêmes radicaux que les ammoniaques alcalines.

Or, si, comme nous l'admettons, les propriétés des dérivés d'un même type, au lieu d'être constantes, sont sériées, il devait aussi exister des ammoniaques placées à l'extrémité négative, du même côté que les acides hydratés et les acides anhydres; en d'autres termes, les mêmes groupements ou radicaux qui, en se substituant à 1 ou à 2 atomes d'hydrogène de l'eau, donnent les acides hydratés et les acides anhydres, devaient aussi pouvoir être substitués à 1, 2 ou 3 atomes d'hydrogène de l'ammoniaque pour produire ainsi des ammoniaques neutres et des ammoniaques plus ou moins acides. A ce point de vue, les amides aujourd'hui connues des acides monobasiques réalisaient déjà, pour nous, la substitution du premier atome d'hydrogène de l'ammoniaque par un groupe acidificateur (benzoïle, acétyle, cumyle). On sait, en effet, que ces amides sont des acides faibles, susceptibles d'échanger 1 atome d'hydrogène pour du mercure, de l'argent, etc.; mais il restait encore, pour compléter la démonstration, à effectuer les mêmes substitutions sur les 2 autres atomes d'hydrogène de l'ammoniaque. C'est ce que nous avons tenté de faire, M. Chiozza et moi, par les expériences relatées dans ce Mémoire.

Pour fixer les idées, nous distinguerons les amides de la manière suivante : nous appellerons amides ou azotures *primaires* les amides représentant une molécule d'ammoniaque dans laquelle un seul atome d'hydrogène est remplacé par un radical organique; amides ou azotures *secondaires* celles où ce remplacement porte sur 2 atomes, et *tertiaires* celles où ce remplacement porte sur 3 atomes d'hydrogène. Les imides sont des amides secondaires; mais les 2 atomes d'hydrogène de l'ammoniaque sont rem-

placés par un groupement unique, équivalent de H^2. Nous appellerons *diamides* ou *diazotures* les amides dérivant de 2 molécules d'ammoniaque.

Nous reviendrons à la fin de ce Mémoire sur quelques principes généraux qui se déduisent des faits que nous avons observés.

Préparation des amides.

Au début de ce travail, un point essentiel réclamait notre attention : c'est la préparation des amides nécessaires à nos recherches, préparation souvent assez pénible et longue par les procédés usuels. Nous remplaçons ceux-ci, dans beaucoup de cas, par une méthode très-simple et d'une rapide exécution : elle consiste à traiter directement le carbonate d'ammoniaque solide du commerce par les chlorures correspondants aux acides dont il s'agit de faire les amides primaires. Cette méthode est fort avantageuse pour la préparation des amides insolubles ou peu solubles dans l'eau, telles que la benzamide, la cuminamide, la sulfophénylamide; il suffit de broyer le chlorure négatif dans un mortier, avec le carbonate d'ammoniaque, et de chauffer légèrement la masse pour obtenir l'amide primaire correspondante, que quelques lavages à l'eau froide débarrassent ensuite du sel ammoniac et de l'excédant de carbonate.

Pour préparer les amides secondaires, nous chauffons les amides primaires à une température déterminée, avec une proportion équivalente de chlorure négatif; on voit alors se dégager d'abondantes vapeurs d'acide chlorhydrique, et l'on a pour résidu l'amide secondaire cherchée. Dans cette opération, la température a besoin d'être bien réglée, car, par une trop forte chaleur, certaines amides éprouvent volontiers une réaction secondaire ayant pour résultat la formation de nitriles (éthers cyanhydriques). Cet inconvénient se présente surtout avec la benzamide. Très-souvent les produits de la réaction sont visqueux et gluants dans

les premiers moments après le refroidissement; il ne faut pas les dissoudre dans cet état, mais il convient d'attendre quelques heures jusqu'à ce qu'ils soient entièrement durcis. Souvent on réussit à les durcir instantanément en y versant quelques gouttes d'éther : les produits amorphes et visqueux passent alors subitement à l'état cristallin en dégageant beaucoup de chaleur.

Quant aux amides tertiaires, leur préparation est généralement plus aisée que la préparation des amides secondaires; car celles-ci, ayant ordinairement des caractères acides plus tranchés que ceux des amides primaires, donnent plus facilement des sels métalliques, particulièrement des sels d'argent, lesquels sont attaqués déjà à froid par les chlorures négatifs; on obtient alors du chlorure d'argent et une amide tertiaire renfermant un radical organique à la place de l'argent; au moyen de l'éther, on parvient à extraire cette amide du mélange.

C'est donc encore par double décomposition que nous produisons nos nouvelles amides, c'est-à-dire par la même réaction qui engendre les éthers, les alcalis et les acides anhydres.

Quelquefois on peut obtenir de nouvelles amides en chauffant ensemble deux amides primaires en proportions équivalentes; il se dégage ainsi de l'ammoniaque, et il se produit une amide secondaire. L'azoture de benzoïle, de salicyle et d'hydrogène a été ainsi obtenu.

Les amides tertiaires contenant de l'argent se dissolvent généralement dans l'ammoniaque aqueuse, sans fixer les éléments de l'eau, mais en produisant des diamides, c'est-à-dire des amides dérivées de deux molécules d'ammoniaque, comme celles qui correspondent aux acides bibasiques.

Les autres amides secondaires ou tertiaires, étant traitées par l'ammoniaque, sont susceptibles de fixer les éléments de l'eau, de manière à former des acides amidés, ou plutôt

les sels d'ammoniaque de ces acides amidés. Ainsi, par exemple, la sulfophénylbenzoïlamide (azoture de sulfophényle, de benzoïle et d'hydrogène) peut être transformée par l'ammoniaque en acide sulfophénylbenzoïlamique. On remarque, sous ce rapport, une parfaite ressemblance avec le mode de préparation des acides amidés et anilidés par les anciennes imides et les aniles; d'ailleurs, comme nous l'avons déjà dit, les imides sont des amides secondaires dans lesquelles un groupement biatomique remplace H^2 de l'ammoniaque; les aniles sont, par conséquent, des amides tertiaires avec un semblable groupement, et avec le groupement phényle en remplacement du troisième atome d'hydrogène. Il est donc fort naturel que nos nouvelles amides secondaires et tertiaires se comportent d'une manière semblable sous l'influence de l'ammoniaque; le fait nous a paru si évident, que nous n'avons examiné avec soin, dans cette direction, que deux d'entre nos nouvelles amides.

Voici maintenant la description et l'analyse des différents composés préparés d'après les méthodes précédentes.

Azoture de phényle et de dibenzoïle.

SYN. : Dibenzanilide, phényldibenzamide... $N \left\{ \begin{matrix} C^6 H^5 \\ C^7 H^5 O \\ C^7 H^5 O \end{matrix} \right\}$.

Le chlorure de benzoïle n'attaque pas à froid la benzanilide (azoture de phényle, de benzoïle et d'hydrogène), mais la réaction s'effectue entre 160 et 180 degrés, avec dégagement de gaz chlorhydrique; le produit, d'abord visqueux, se concrète peu à peu en une masse cristalline. On la met en digestion avec une solution de carbonate de soude pour enlever l'excédant de chlorure de benzoïle, et on la fait ensuite cristalliser dans l'alcool bouillant.

Par le refroidissement on obtient de fines aiguilles, brillantes, ou quelquefois des grains blancs, composés de semblables aiguilles.

I. $0^{gr},302$ de cette substance ont donné 0,885 d'acide carbonique et 0,142 d'eau.

II. $0^{gr},230$ de même substance ont donné 10 centimètres cubes d'azote à 14 degrés et 755 millimètres.

III. $0^{gr},300$ de même substance ont donné 0,875 d'acide carbonique et 0,134 d'eau.

IV. $0^{gr},300$ de même substance ont donné 0,076 de platine.

On en tire, en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.
Carbone........	79,9	»	79,5	»
Hydrogène......	5,2	»	5,0	»
Azote..........	»	5,0	»	4,6

D'après la réaction, on a

$$N\left\{\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^7H^5O \\ H \end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix} C^7H^5O \\ Cl \end{matrix}\right\},$$

Benzanilide. Chlor. de benzoïle.

$$= N\left\{\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^7H^5O \\ C^7H^5O \end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}.$$

Dibenzanilide. Ac. chlorhyd.

La dibenzanilide renferme donc $C^{20}H^{15}NO^2$; ces rapports exigent :

C^{20}.......	240	79,7
H^{15}.......	15	5,0
N........	14	4,6
O^2.......	32	10,7
	301	100,0

Cette substance est assez soluble dans l'alcool absolu et dans l'éther. Elle se dissout en petite quantité dans l'eau bouillante, et s'en sépare, par le refroidissement, sous la forme de petites aiguilles d'une entière blancheur. L'am-

moniaque la dissout un peu plus aisément que l'eau et la dépose par le refroidissement en flocons blancs.

Elle fond à la température d'environ 137 degrés et se prend par le refroidissement en une masse à texture cristalline. Chauffée à une température supérieure, elle se sublime en petites aigrettes.

Azoture de salicyle, de benzoïle et d'hydrogène.

Syn. : Benzoïlsalicylamide. . . $N\left\{\begin{matrix} C^7\,H^5\,O^2 \\ C^7\,H^5\,O \\ H \end{matrix}\right\}$.

La salicylamide (azoture de salicyle et d'hydrogène) est attaquée par le chlorure de benzoïle à la température d'environ 140 degrés. On maintient le mélange, fait par quantités équivalentes, dans un bain d'huile chauffé jusqu'à 180 degrés, tant qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique, et quand ce dégagement a cessé, on verse le produit dans une capsule. Il présente alors l'aspect d'une huile épaisse, et conserve longtemps cet état, même après son entier refroidissement.

Sous sa modification amorphe, cette substance est fort soluble dans l'alcool; aussi convient-il de la dissoudre dans ce liquide immédiatement après sa préparation. Il arrive un moment où la matière dissoute passe de la modification amorphe à la modification cristalline, et alors la solution alcoolique se prend en une bouillie composée de petites aiguilles brillantes, en même temps que la liqueur s'échauffe considérablement.

La benzoïlsalicylamide se présente sous la forme de petites aiguilles, fusibles à environ 200 degrés; les cristaux fondus légèrement se transforment en une masse molle et résineuse, et conservent longtemps cet état. Elle est très-peu soluble dans l'alcool et presque insoluble dans l'éther. L'eau bouillante ne la dissout pas sensiblement; toutefois

la liqueur filtrée à chaud se trouble légèrement par le refroidissement.

I. $0^{gr},308$ de matière ont donné 0,785 d'acide carbonique et 0,1375 d'eau.

II. $0^{gr},130$ de matière ont donné $7^{cc},5$ d'azote à 14 degrés et 755 millimètres.

III. $0^{gr},134$ de matière ont donné 0,340 d'acide carbonique et 0,055 d'eau.

On en déduit, en centièmes :

	I.	II.	III.
Carbone......	69,5	»	69,3
Hydrogène....	4,9	»	4,6
Azote........	»	5,9	»

D'après la réaction, on a l'équation suivante :

$$N\left\{\begin{matrix} C^7H^5O^2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix} C^7H^5O \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

Salicylamide. Chlor. de benzoïle.

$$= N\left\{\begin{matrix} C^7H^5O^2 \\ C^7H^5O \\ H \end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}.$$

Benzoïlsalicylam. Ac. chlorhyd.

Cette équation conduit aux rapports $C^{14}H^{11}NO^3$ pour la benzoïlsalicylamide; cette formule exige :

C^{14}........	168	69,7
H^{11}.......	11	4,6
N........	14	5,8
O^3........	48	19,9
	241	100,0

Nous avons également obtenu cette amide en maintenant pendant quelque temps à une température élevée un mélange, par parties équivalentes, de benzamide et de salicy-

lamide. Il se dégage ainsi beaucoup d'ammoniaque, et le produit, repris par l'alcool, laisse des aiguilles peu solubles de benzoïlsalicylamide. La réaction peut s'exprimer ainsi :

$$N\left\{\begin{matrix} C^7H^5O \\ H \\ H \end{matrix}\right\} + N\left\{\begin{matrix} C^7H^5O^2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\}$$

Benzamide. Salicylamide.

$$= N\left\{\begin{matrix} C^7H^5O^2 \\ C^7H^5O \\ H \end{matrix}\right\} + N\left\{\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\}.$$

Benzoïlsalicyl. Ammoniaque.

Ce procédé de préparation est moins avantageux que le précédent, attendu qu'une certaine quantité de benzamide perd toujours de l'eau dans la réaction, pour se transformer en cyanure de phényle (benzonitrile).

La benzoïlsalicylamide prend au contact de l'ammoniaque une couleur jaunâtre. Elle se dissout à chaud dans l'ammoniaque et en général dans les liqueurs alcalines. La solution ammoniacale est précipitée en blanc par les acides; elle donne des précipités jaunes avec les sels de plomb et d'argent.

Azoture de salicyle, de cumyle et d'hydrogène.

Syn. : Cumylsalicylamide... $N\left\{\begin{matrix} C^7H^5O^2 \\ C^{10}H^{11}O \\ H \end{matrix}\right\}.$

La préparation de cette amide est entièrement semblable à celle de la benzoïlsalicylamide.

La cumylsalicylamide possède aussi la plupart des propriétés de cette dernière.

Elle cristallise en aiguilles brillantes, très-légères, très-peu solubles dans l'éther, un peu plus solubles dans l'alcool que la benzoïlsalicylamide, presque entièrement insolubles dans l'eau. Les cristaux fondent à environ 200 degrés;

chauffés à une température supérieure à leur point de fusion, ils deviennent pâteux, et conservent cet état après le refroidissement. L'ammoniaque ne les dissout qu'avec assez de difficulté; la solution est précipitée par les acides, ainsi que par les sels de plomb et d'argent.

I. 0gr,245 de matière ont donné 0,646 d'acide carbonique et 0,140 d'eau.

II. 0gr,260 de matière ont donné 11cc,5 d'azote à 15 degrés et 757 millimètres.

III. 0gr,237 de matière ont donné 0,625 d'acide carbonique et 0,125 d'eau.

IV. 0gr,200 de matière ont donné 0,109 d'eau; le carbone a a été perdu.

On en déduit, en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.
Carbone.......	71,9	»	71,8	»
Hydrogène.....	4,3	»	6,0	6,0
Azote.........	»	5,1	»	»

D'après la réaction, on a l'équation suivante :

$$N\left\{\begin{matrix} C^7H^5O^2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix} C^{10}H^{11}O \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

Salicylamide. Chlor. de cumyle.

$$= N\left\{\begin{matrix} C^7H^5O^2 \\ C^{10}H^{11}O \\ H \end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}.$$

Cumylsalicylam. Ac. chlorhydr.

La cumylsalicylamide doit donc renfermer $C^{17}H^{17}NO^3$; cette formule exige :

C^{17}...........	204	72,0
H^{17}...........	17	6,0
N...........	14	4,9
O^3...........	48	17,1
	283	100,0

Azoture de sulfophényle et d'hydrogène.

Syn. : Sulfophénylamide, azoture phénylsulfureux.

$$N\left\{\begin{matrix} C^6H^5SO^2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\}.$$

Cette amide a éte obtenue pour la première fois, il y a quelque temps, par l'un de nous, en collaboration avec M. Chancel (1). N'ayant encore publié sur elle qu'une courte Notice, nous allons rapporter ici plus de détails sur sa composition et sur sa préparation.

Le chlorure de sulfophényle, au moyen duquel on se procure cet azoture, s'obtient aisément et en quantité notable en distillant un phénylsulfite (sulfobenzidate) avec du chlorure de phosphoryle (2). Cette préparation se fait le mieux de la manière suivante : On mélange de la benzine avec son volume d'acide sulfurique concentré, et l'on chauffe légèrement, de manière à dissoudre tout l'hydrocarbure; quand la liqueur rouge est devenue homogène, on l'étend d'eau et on la sature par de la craie pour la transformer en phénylsulfite de chaux; on filtre, on précipite exactement la liqueur filtrée par le carbonate de soude; on filtre de nouveau, et l'on évapore à siccité le phénylsulfite de soude. Ce sel, ayant été maintenu pendant quelque temps dans une étuve à 150 degrés environ, on l'introduit dans une cornue tubulée avec du chlorure de phosphoryle, de manière à en former une bouillie épaisse; il est bon d'introduire les deux matières alternativement, et par petites por-

---

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* tome XXXV, page 690.

(2) *Voyez* dans mon Mémoire *Sur de nouvelles combinaisons salicyliques* un procédé très-commode pour préparer le chlorure de phosphoryle (oxychlorure de phosphore), au moyen du perchlorure de phosphore et de l'acide borique cristallisé.

tions; car la réaction s'opère déjà à froid, avec dégagement de chaleur. On distille ensuite la bouillie jusqu'à ce qu'il ne passe plus de matière huileuse, et l'on rectifie tout le produit en ne recueillant à part que les dernières portions passant à 254 degrés, quand le thermomètre est devenu stationnaire.

Le phénylsulfite de chaux est moins avantageux que le sel de soude pour la préparation du chlorure de sulfophényle, l'attaque du chlorure de phosphoryle sur ce sel de chaux n'étant pas aussi complète. On peut d'ailleurs, pour la préparation de l'azoture, utiliser le produit qu'on recueille avant 254 degrés, car il renferme une quantité considérable de chlorure de sulfophényle entraînée par le chlorure de phosphoryle, qui distille en premier lieu. Il suffit alors de prendre un grand excès de carbonate d'ammoniaque en poudre, de l'arroser dans un mortier du mélange des chlorures, et de chauffer légèrement jusqu'à ce que l'odeur de ce dernier ait disparu. On lave ensuite à l'eau froide, et l'on fait cristalliser le résidu dans l'alcool bouillant.

La sulfophénylamide se dépose, par le refroidissement, sous la forme de magnifiques paillettes nacrées, insolubles dans l'eau, fort solubles dans l'alcool. Elle se dissout également dans l'ammoniaque. Elle fond à 155 degrés, et paraît distiller sans altération à une température plus élevée.

I. $0^{gr},300$ de matière ont donné 0,495 d'acide carbonique et 0,195 d'eau.

II. $0^{gr},300$ de matière ont donné par la chaux sodée 0,190 de platine.

III. $0^{gr},720$ de matière ont donné 1,024 de sulfate de baryte.

On en déduit, en centièmes :

	I.	II.	III.
Carbone........	45,60	»	»
Hydrogène......	4,40	»	»
Azote..........	»	8,95	»
Soufre.........	»	»	20,0

Le calcul exige :

C^6........	72	45,86
H^7........	7	4,46
N	14	8,92
S........	32	20,38
O^2........	32	20,38
	157	100,00

Le perchlorure de phosphore attaque à chaud la sulfophénylamide, avec production d'acide chlorhydrique et de chlorure de phosphoryle.

Lorsqu'on la chauffe avec de l'acide phosphorique anhydre, elle se charbonne en dégageant de l'acide sulfureux.

Azoture de sulfophényle, de benzoïle et d'hydrogène.

$$\text{Syn. : Benzoïlsulfophénylamide...}\quad N\left\{\begin{matrix} C^6H^5SO^2 \\ C^7H^5O \\ H \end{matrix}\right\}.$$

Cette amide s'obtient en chauffant, dans un bain d'huile de 140 à 145 degrés, parties équivalentes de sulfophénylamide et de chlorure de benzoïle. (Il importe, dans cette préparation, de régler convenablement la température et de ne pas agir sur des masses trop considérables, afin d'éviter une réaction secondaire, ayant pour effet la formation du cyanure de phényle et de l'acide phénylsulfureux, ou de ses produits de décomposition.) Le produit consiste en une masse visqueuse qui finit par cristalliser. L'addition d'un peu d'éther ou d'alcool active cette transformation. Le passage de la substance de l'état visqueux à l'état cristallin est accompagné d'une élévation de température assez considérable. Si la substance renfermait encore des traces de chlorure de benzoïle, on les enlèverait au moyen de l'éther, après avoir pulvérisé la substance.

La benzoïlsulfophénylamide se dépose de sa solution dans l'alcool bouillant en belles aiguilles ou en prismes

entre-croisés. Elle se dissout aisément dans l'alcool absolu; elle est très-peu soluble dans l'éther, et encore moins soluble dans l'eau. Elle fond entre 135 et 140 degrés, et se prend de nouveau en une masse cristalline entre 120 et 130 degrés. Chauffée brusquement dans un tube sur la lampe à esprit-de-vin, elle brunit et dégage des vapeurs de cyanure de phényle; la substance est alors décomposée et ne se solidifie plus par le refroidissement.

Elle présente une réaction acide, et se dissout parfaitement dans les alcalis en produisant des sels.

I. $0^{gr},330$ de matière ont donné 0,728 d'acide carbonique et 0,130 d'eau.

II. $0^{gr},160$ de matière ont donné 17 centimètres cubes d'azote à 14 degrés et 760 millimètres.

III. $0^{gr},233$ de matière ont donné 0,091, le carbone a été perdu.

IV. $0^{gr},232$ de matière ont donné 0,210 de sulfate de baryte.

V. $0^{gr},141$ de matière ont donné 0,054 de platine.

On en déduit, en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Carbone...	60,1	»	»	»	»
Hydrogène.	4,3	»	4,3	»	»
Azote.....	»	5,8	»	»	5,4
Soufre....	»	»	»	12,4	»

D'après la réaction, on a l'équation suivante :

$$N\left\{\begin{matrix} C^6H^5SO^2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix} C^7H^5O \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

Sulfophénylamide. Chlor. de benzoïle.

$$= N\left\{\begin{matrix} C^6H^5SO^2 \\ C^7H^5O \\ H \end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}.$$

Benzoïlsulfophénylam. Ac. chlorhydr.

L'équation précédente conduit aux rapports $C^{13}H^{11}NSO^3$.
Le calcul exige :

C^{13}.....	156	59,8
H^{11}....	11	4,2
N......	14	5,4
S......	32	12,2
O^3.....	48	18,4
	261	100,0

L'ammoniaque transforme cette amide en acide sulfophénylbenzoïlamique.

Acide sulfophénylbenzoïlamique

$$N(C^6H^5SO^2)(C^7H^5O)\left.\begin{matrix}H^2\\H\end{matrix}\right\}O.$$

L'amide précédente se dissout aisément dans l'ammoniaque aqueuse; la solution étant évaporée à une douce chaleur, ou mieux encore dans le vide, on obtient un sirop épais qui finit par se prendre en une masse radiée.

Ce produit est fort soluble dans l'eau et l'alcool, mais insoluble dans l'éther. Lorsqu'on ajoute un acide à sa solution aqueuse, la liqueur se trouble et dépose une huile épaisse qui se transforme peu à peu en belles aiguilles de sulfophénylbenzoïlamide.

Si l'on chauffe au bain d'huile la masse radiée, elle fond à 82 degrés; entre 82 et 100 degrés, elle émet des traces d'ammoniaque, et à 140 degrés ce dégagement devient abondant, sans qu'on observe en même temps une condensation de vapeur d'eau sur les parois froides du tube. On obtient ainsi un résidu huileux qui, dissous dans l'alcool et précipité par l'eau, présente le même aspect que la substance précipitée par un acide de la solution aqueuse.

I. $0^{gr},268$ de matière ont donné 0,537 d'acide carbonique et 0,012 d'eau.

II. $0^{gr},235$ de matière ont été traités par la chaux sodée; l'acide normal saturait 125 divisions; 5 centimètres cubes correspondaient à 0,1073 d'azote; après l'absorption de l'ammoniaque l'acide saturait 105 divisions; différence 20 divisions.

On tire de là, en centièmes:

Carbone.......	54,6
Hydrogène......	5,0
Azote..........	6,7

Ces nombres correspondent à la composition du sel d'ammoniaque acide de l'acide sulfophénylbenzoïlamique

$$2(C^{13}H^{11}SO^3N + H^2O) + NH^3.$$

Les rapports précédents exigent, en centièmes :

C^{26}.........	312	54,3
H^{29}.........	29	5,0
N^4.........	42	6,9
S^2.........	64	
O^8.........	128	
	575	

On remarque que la composition du sulfophénylbenzoïlamate d'ammoniaque est semblable à celle du phényloxamate à même base, décrit par MM. Laurent et Gerhardt.

Azoture de sulfophényle, de benzoïle et d'argent.

Syn. : Benzoïlsulfophénylargentamide.. $N\left\{\begin{matrix} C^6H^5SO^2 \\ C^7H^5O \\ Ag \end{matrix}\right\}.$

Pour préparer ce corps, on place la benzoïlsulfophénylamide dans l'eau bouillante, et l'on y ajoute quelques gouttes d'ammoniaque; quand l'amide est dissoute, on y verse une solution bouillante de nitrate d'argent; on fait bouillir pendant quelques minutes et l'on filtre.

La liqueur se remplit, par le refroidissement, de belles

aiguilles incolores, quelquefois groupées en concrétions hémisphériques. Ce corps est très-peu soluble dans l'eau froide; l'alcool bouillant le dissout avec assez de facilité. Chauffé sur la lampe à esprit-de-vin, il se décompose tranquillement en produisant du gaz sulfureux et du cyanure de phényle, et en laissant un résidu noir d'argent métallique, mêlé de charbon.

I. 0gr,300 de matière ont donné 0,465 d'acide carbonique et 0,083 d'eau.

II. 0gr,765 de matière ont donné 0,228 d'argent métallique.

III. 0gr,281 de matière ont donné 17 centimètres cubes d'azote à 10 degrés et 757 millimètres.

On déduit de ces analyses :

	I.	II.	III.
Carbone.......	42,2	»	»
Hydrogène.....	3,0	»	»
Argent........	»	29,8	»
Azote.........	»	»	3,6

La formule

$$N\left\{\begin{matrix} C^6H^5SO^2 \\ C^7H^5O \\ Ag \end{matrix}\right\}$$

exige les nombres suivants :

C^{13}.........	156	42,3
H^{10}........	10	2,7
Ag.........	108	29,3
N..........	14	3,8
S..........	32	8,7
O^3........	48	13,2
	368	100,0

L'*azoture de sulfophényle, de benzoïle et de cumyle* s'obtient par la réaction du chlorure de cumyle et de l'azoture de sulfophényle, de benzoïle et d'argent. On reprend

le produit par l'éther bouillant, qui dépose la nouvelle amide sous la forme de prismes enchevêtrés.

L'*azoture de sulfophényle, de benzoïle et d'acétyle* s'obtient en faisant réagir le chlorure d'acétyle sur l'azoture de sulfophényle, de benzoïle et d'argent. La réaction se fait avec énergie déjà à froid. La masse reprise par l'éther bouillant donne une solution qui dépose, par l'évaporation, de petits cristaux brillants.

Diazoture de sulfophényle, de benzoïle, d'argent et d'hydrogène.

$$N^2\left\{\begin{matrix} C^6H^5SO^2 \\ C^7H^5O \\ Ag \\ H^3 \end{matrix}\right\}.$$

En dissolvant l'azoture de sulfophényle, de benzoïle et d'argent dans une petite quantité d'ammoniaque concentrée, et en abandonnant la solution à l'évaporation spontanée, on obtient de magnifiques cristaux, légèrement colorés en rose. Ces cristaux appartiennent au système monoclinique : ils se rapprochent d'un prisme à base rectangulaire, modifié sur les côtés parallèles à l'axe vertical, et dont le sommet serait tronqué par deux faces parallèles à la grande diagonale.

Ces cristaux se dissolvent aisément dans l'eau bouillante. Par une ébullition prolongée de la solution aqueuse, la substance se décompose en partie en dégageant de l'ammoniaque, et par le refroidissement on obtient deux espèces de cristaux : des aiguilles de l'amide précédente, et des prismes de la substance non altérée.

Traitée par l'acide nitrique, la solution aqueuse du diazoture de sulfophényle, de benzoïle, d'argent et d'hydrogène se trouble immédiatement et dépose, par l'agitation, des flocons blancs d'azoture de sulfophényle, de benzoïle et d'hydrogène (benzoïlsulfophénylamide).

Lorsqu'on chauffe le diazoture, il se boursoufle et se décompose en dégageant de l'ammoniaque.

I. $0^{gr},334$ de matière ont donné 0,497 d'acide carbonique et 0,112 d'eau.

II. $0^{gr},321$ de matière ont donné $20^{cc},5$ d'azote à 13 degrés et 756 millimètres.

On en déduit, en centièmes :

	I.	II.
Carbone.......	40,5	»
Hydrogène.....	3,7	»
Azote.........	»	7,5

Le calcul exige :

C^{13}.......	156	40,5
H^{13}.......	13	3,4
Ag........	108	28,0
N^2........	28	7,3
S.........	32	8,3
O^3........	48	12,5
	385	100,0

Azoture de sulfophényle, de cumyle et d'hydrogène.

SYN : Cumylsulfophénylamide.. $N\left\{\begin{matrix} C^6\,H^5\,SO^2 \\ C^{10}\,H^{11}\,O \\ H \end{matrix}\right\}$.

La sulfophénylamide est très-nettement attaquée par le chlorure de cumyle. Il faut opérer au bain d'huile, à une température constante; si l'on néglige cette précaution, il peut arriver que toute la masse se transforme en cyanure de cuményle (cumonitrile) et en acide phénylsulfureux. Quand la réaction est achevée, la substance se prend par le refroidissement en une masse vitreuse, dont l'aspect n'est nullement cristallin; mais si on la dissout dans l'alcool, on obtient de beaux prismes à base rectangulaire, avec les faces terminales très-nettes et très-brillantes. Cette sub-

stance est assez soluble dans l'alcool à froid, très-soluble à chaud; elle est insoluble dans l'eau bouillante. Elle fond à 164 degrés; chauffée brusquement dans un tube, elle donne du cyanure de cuményle.

I. 0gr,376 de matière ont donné 0,873 d'acide carbonique et 0,194 d'eau.

II. 0gr,200 de matière ont donné 8 centimètres cubes d'azote à 14 degrés et 767 millimètres.

On en déduit, en centièmes :

	I.	II.
Carbone........	63,3	»
Hydrogène.....	5,7	»
Azote..........	»	4,7

La formation de la cumylsulfophénylamide s'explique par l'équation suivante :

$$N\left\{\begin{matrix} C^6\,H^5\,SO^2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix} C^{10}\,H^{11}\,O \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

Sulfophénylamide. Chlorure de cumyle.

$$= N\left\{\begin{matrix} C^6\,H^5\,SO^2 \\ C^{10}\,H^{11}\,O \\ H \end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}.$$

Cumylsulfophénylam. Ac. chlorhydr.

La formule

$$C^{16}\,H^{17}\,N\,SO^3$$

exige :

C^{16}........	192	63,4
H^{17}.......	17	5,6
N........	14	4,6
S.........	32	10,5
O^3.........	48	15,9
	303	100,0

Azoture de sulfophényle, de cumyle et d'argent.

$$N \left\{ \begin{matrix} C^6 H^5 SO^2 \\ C^{10} H^{11} O \\ Ag \end{matrix} \right\}.$$

L'amide précédente, étant placée dans l'eau bouillante, s'y dissout aisément par l'addition de quelques gouttes d'ammoniaque. En y ajoutant ensuite du nitrate d'argent, on obtient un précipité cristallisé en fines aiguilles, très-légères et presque insolubles dans l'eau bouillante. Ce corps se décompose tranquillement par la chaleur, en dégageant du cyanure de cuménylc.

I. 0gr,185 de matière ont donné 0,315 d'acide carbonique et 0,069 d'eau.

II. 0gr,300 ont donné 8 centimètres cubes d'azote à 12 degrés et 764 millimètres.

On en déduit, en centièmes :

	I.	II.
Carbone......	46,4	»
Hydrogène....	3,9	»
Azote.........	»	3,2

Le calcul exige :

C^{16}.........	192	46,8
H^{16}.........	16	3,9
Ag.........	108	26,3
N..........	14	3,4
S..........	32	7,8
O^3.........	48	11,8
	410	100,0

Si l'on emploie trop d'ammoniaque dans la préparation de ce composé, on obtient quelquefois une matière gluante, qui paraît correspondre au sel d'argent de l'acide amidé.

Diazoture de sulfophényle, de cumyle, d'argent et d'hydrogène.

$$N^2 \left\{ \begin{array}{c} C^6\,H^5\,SO^2 \\ C^{10}\,H^{11}\,O \\ Ag \\ H^3 \end{array} \right\}.$$

Le sel d'argent précédent se dissout fort aisément dans l'ammoniaque ; la solution étant abandonnée à l'évaporation spontanée, on obtient des aiguilles nacrées, groupées en éventail et douées de beaucoup d'éclat. Si l'évaporation se fait à une température trop élevée, on obtient une substance huileuse.

Le diazoture de sulfophényle, de cumyle, d'argent et d'hydrogène est fort peu soluble dans l'eau bouillante ; par une ébullition prolongée, il dégage un peu d'ammoniaque. L'alcool le dissout plus aisément.

I. $0^{gr},200$ de matière ont donné 0,330 d'acide carbonique et 0,085 d'eau.

II. $0^{gr},140$ de matière ont donné $7^{cc},5$ d'azote à 14 degrés et 757 millimètres.

Ces analyses conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.
Carbone.......	45,0	»
Hydrogène.....	4,7	»
Azote.........	»	6,2

Le calcul exige :

C^{16}........	192	45,0
H^{19}........	19	4,5
Ag........	108	25,3
N^2........	28	6,5
S	32	7,5
O^3........	48	11,2
	427	100,0

Azoture de sulfophényle et de dibenzoïle.

Syn. : Dibenzoïlsulfophénylamide... $N \left\{ \begin{matrix} C^6 H^5 SO^2 \\ C^7 H^5 O \\ C^7 H^5 O \end{matrix} \right\}$

En faisant agir le chlorure de benzoïle sur l'azoture de sulfophényle, de benzoïle et d'hydrogène (benzoïlsulfophénylamide), on obtient un dégagement d'acide chlorhydrique; mais le produit de la réaction reste liquide après le refroidissement, et renferme du cyanure de phényle, ainsi qu'une substance (1) que les alcalis transforment en acide benzoïque et en acide phénylsulfureux. Les résultats sont semblables, lorsqu'on remplace le chlorure de benzoïle par le chlorure de cumyle.

La réaction est, au contraire, très-nette, si l'on met le chlorure de benzoïle en contact avec l'azoture de sulfophényle, de benzoïle et d'argent; il se produit ainsi du chlorure d'argent et de l'azoture de sulfophényle et de dibenzoïle. Celui-ci se présente d'abord sous la forme d'une masse visqueuse. En reprenant celle-ci par de l'éther absolu, on obtient une solution qui donne, par l'évaporation, de magnifiques prismes raccourcis portant les faces de l'octaèdre et doués d'un grand éclat.

Cette substance fond à 105 degrés et se ramollit déjà à 100 degrés. Fondus, les cristaux conservent fort longtemps l'état visqueux, et pour avoir la substance de nouveau cris-

---

(1) Cette substance renferme probablement

$$\left. \begin{matrix} C^7 H^5 O \\ C^6 H^5 SO^2 \end{matrix} \right\} O = C^{13} H^{10} SO^4.$$

En effet, on a :

$$\underset{\text{Benzoïlsulfophénylam.}}{C^{13} H^{11} N SO^3} + \underset{\text{Chlorure de benzoïle.}}{C^7 H^5 O Cl} = \underset{\text{Cyan. de phényle.}}{C^7 H^5 N}$$

$$+ \underset{\text{Ac. benzoïlphénylsulfur. anhydre.}}{C^{13} H^{10} SO^4} + H Cl.$$



tallisée, il faut la dissoudre dans l'éther. Sous l'influence d'une chaleur élevée, elle se transforme en cyanure de phényle et en d'autres produits de décomposition.

Sous la pression ordinaire, l'éther bouillant ne la dissout pas aisément, mais la solution s'opère avec facilité dans un tube bouché à la température de 100 degrés; la solution étant abandonnée à l'évaporation donne alors de fort beaux cristaux, même lorsqu'on opère sur de petites quantités de matière.

I. 0gr,3175 de matière ont donné 0,766 d'acide carbonique et 0,125 d'eau.

II. 0gr,350 de matière ont donné 12 centimètres cubes d'azote à 90 degrés et 763 millimètres.

III. 0gr,443 de matière ont donné 0,290 de sulfate de baryte.

On en déduit, en centièmes :

	I.	II.	III.
Carbone......	65,79	»	»
Hydrogène....	4,36	»	»
Azote.........	»	4,12	»
Soufre........	»	»	9,02

La réaction qui produit la substance peut s'exprimer par l'équation suivante :

$$N\left\{\begin{matrix} C^6H^5SO^2 \\ C^7H^5O \\ Ag \end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix} C^7H^5O \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

Benzoïlsulfophényl. d'argent. Chlor. de benzoïle.

$$= N\left\{\begin{matrix} C^6H^5SO^2 \\ C^7H^5O \\ C^7H^5O \end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix} Ag \\ Cl \end{matrix}\right\}.$$

Dibenzoïlsulfophényl. Chlor. d'arg.

Les rapports $C^{20}H^{15}NSO^4$ exigent les nombres suivants:

C^{20}........	240	65,75
H^{15}.......	15	4,11
N.........	14	3,83
S.........	32	8,77
O^{4}........	64	17,54
	365	100,00

Azoture de sulfophényle et de succinyle.

SYN. : Succinylsulfophénylamide... $N \left\{ \begin{matrix} C^6 H^5 SO^2 \\ C^4 H^4 O^2 \end{matrix} \right\}$.

Le chlorure de succinyle attaque la sulfophénylamide à la température de 125 degrés; le dégagement d'acide chlorhydrique est très-abondant entre 125 et 145 degrés; mais il cesse bientôt entièrement, en même temps que la matière se solidifie. Entre 160 et 200 degrés, elle fond de nouveau et dégage encore de l'acide chlorhydrique. Quand la réaction est terminée, le produit reste longtemps visqueux; mais il finit cependant par se concréter en une masse cristalline : sa solidification s'opère immédiatement par l'addition d'un peu d'alcool.

Cette amide est peu soluble dans l'alcool, d'où elle se dépose en magnifiques aiguilles, ayant souvent plusieurs centimètres de long; quelquefois on l'obtient en prismes raccourcis. Les deux cristallisations peuvent se présenter à la fois, et passent l'une à l'autre par l'agitation du mélange. L'eau bouillante la dissout en petite quantité, et la dépose par le refroidissement en cristaux d'un blanc de neige. Elle est peu soluble dans l'éther; l'ammoniaque ne la dissout pas immédiatement.

Elle fond à 160 degrés environ. Chauffée dans une petite cornue à une température plus élevée, elle se décompose en produisant de l'acide sulfureux et des huiles qui se concrètent en partie par le refroidissement; on ne trouve pas de cyanure de phényle parmi ces produits de décomposition.

I. $0^{gr},375$ de matière ont donné 0,700 d'acide carbonique et 0,134 d'eau.

II. $0^{gr},292$ de matière ont donné 0,537 d'acide carbonique et 0,103 d'eau.

III. $0^{gr},442$ de matière ont saturé 18 divisions correspondant à 5,6 pour 100 d'azote.

On en déduit, en centièmes :

	I.	II.	III.
Carbone	50,9	50,1	»
Hydrogène	3,9	3,9	»
Azote	»	»	5,6

D'après la réaction, on a

$$N\left\{\begin{matrix} C^6H^5SO^2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix} C^4H^4O^2 \\ Cl^2 \end{matrix}\right\}$$

Sulfométhylamide.

$$= N\left\{\begin{matrix} C^6H^5SO^2 \\ C^4H^4O^2 \end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix} H^2 \\ Cl^2 \end{matrix}\right\}.$$

Succinylsulfophényl. Ac. chlorhydr.

On remarque que le succinyle $C^4H^4O^2$ est l'équivalent de H^2. Les rapports $C^{10}H^9NSO^4$ exigent :

C^{10}	120	50,2
H^9	9	3,7
N	14	5,8
S	32	13,4
O^4	64	26,9
	239	100,0

Acide sulfophénylsuccinamique.

$$\left.\begin{matrix} N(C^6H^5SO^2)(C^4H^4O^2)H \\ H \end{matrix}\right\} O.$$

La sulfophénylsuccinamide a été dissoute dans l'ammoniaque concentrée, et la solution a été évaporée d'abord à une douce chaleur, puis dans le vide. Le sirop très-dense



qui s'était ainsi formé, a fini par se prendre en fibres soyeuses groupées concentriquement.

Ce produit représente le *sulfophénylsuccinamate d'ammoniaque;* dissous dans l'alcool, il y cristallise en fibres soyeuses; il est très-soluble dans l'eau. On peut, pour la préparation de ce sel, se servir de la sulfophénylsuccinamide brute, car, quelque temps après la dissolution de cette amide dans l'ammoniaque, toutes les impuretés se déposent et l'on obtient une solution presque incolore.

Le nouveau sel d'ammoniaque, étant chauffé au bain d'huile, émet des traces d'ammoniaque à la température de 120 degrés. Il fond à 165 degrés, en dégageant beaucoup d'ammoniaque; quand le dégagement a cessé, on obtient une huile qui se solidifie par le refroidissement, et qui, dissoute daus l'eau bouillante, fournit des cristaux nacrés dont les caractères physiques sont ceux de la sulfophénylamide.

I. 0gr,287 du sel d'ammoniaque ont donné 0,465 d'acide carbonique et 0,136 d'eau.

II. 0gr,207 du même sel, calcinés avec la chaux sodée, ont donné une quantité d'ammoniaque qui saturait 25 divisions (5 divisions de l'acide normal égalent 0,093 d'azote).

On en tire, en centièmes :

Carbone.....	44,1
Hydrogène...	5,2
Azote........	10,3

La formule du sulfophénylsuccinamate d'ammoniaque

$$N\,(C^6H^5SO^2)\,(C^4H^4O^2)\,\left.\begin{matrix}H\\ NH^4\end{matrix}\right\}O$$

exige :

C^{10}.......	120	43,8
H^{14}.......	14	5,1
N^2.......	28	10,2
S........	32	
O^5.......	80	
	274	

Le sulfophénylsuccinamate d'argent s'obtient par l'addition du nitrate d'argent à la solution du sel d'ammoniaque précédent; toute la liqueur se remplit au bout de quelques instants de très-belles aiguilles renfermant :

	Expérience.	Calcul.
Argent....	28,7	28,4

Lorsqu'on dissout le sel d'ammoniaque précédent dans l'eau, et qu'on y ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique, il se forme aussitôt de magnifiques aiguilles très-brillantes et groupées en étoiles. On obtient le même produit par le bichlorure de platine; mais, dans ce dernier cas, il se forme en même temps un précipité de chloroplatinate d'ammoniaque : cependant ce précipité ne correspond qu'à une très-minime fraction de l'ammoniaque qui devrait être précipitée.

Les aiguilles fondent entre 155 et 160 degrés, sans dégager des quantités d'ammoniaque appréciables. Dans l'espoir d'isoler l'acide amidé, nous les avons fait bouillir pendant quelque temps avec de l'acide chlorhydrique étendu; mais la matière s'est entièrement décomposée, et par le refroidissement nous avons obtenu des cristaux de sulfophénylamide. Néanmoins l'acide amidé paraît se former en petite quantité et rester en dissolution.

L'analyse des aiguilles a prouvé qu'elles ne constituent qu'un *isomère* du sel primitif.

I. $0^{gr},192$ de matière ont donné 0,307 d'acide carbonique et 0,092 d'eau.

II. $0^{gr},200$ de matière ont donné par la chaux sodée une quantité d'ammoniaque égale à 10,6 pour 100.

On en déduit, en centièmes :

	Trouvé.	Calcul.
Carbone......	43,6	43,8
Hydrogène....	5,3	5,1
Azote........	10,6	10,2



Diazoture de sulfophényle, de benzoïle et de succinyle.

$$N^2 \left\{ \begin{matrix} (C^6 H^5 SO^2)^2 \\ (C^7 H^5 O)^2 \\ C^4 H^4 O^2 \end{matrix} \right\}.$$

Cette diamide s'obtient aisément en chauffant ensemble légèrement 2 atomes d'azoture de sulfophényle, de benzoïle et d'argent, avec 1 atome de chlorure de succinyle. On reprend la masse par l'éther, et l'on abandonne la solution à l'évaporation spontanée. Il se dépose ainsi de petites aiguilles qu'on purifie par des lavages à l'éther. La solution éthérée renferme encore une substance huileuse, qui finit par cristalliser en aiguilles identiques aux précédentes.

Cette diamide fond à environ 146 degrés. Elle se dissout aisément dans l'éther lorsqu'on opère à chaud dans un tube fermé; par le refroidissement et l'évaporation, la solution dépose contre les parois des lamelles allongées, très-minces, partant de plusieurs points. Sous la pression ordinaire, l'éther ne dissout que difficilement la substance cristallisée, tandis qu'il la dissout en toutes proportions à l'état visqueux.

I. $0^{gr},244$ de matière ont donné 0,531 d'acide carbonique et 0,097 d'eau.

II. $0^{gr},169$ de matière ont donné une quantité d'ammoniaque qui saturait 12 divisions, correspondant à 4,3 pour 100 d'azote.

Ces résultats donnent :

	I.	II.
Carbone.......	59,4	»
Hydrogène.....	4,4	»
Azote.........	»	4,3

D'après la réaction, on a

$$N^2 \left\{ \begin{matrix} (C^6 H^5 SO^2)^2 \\ (C^7 H^5 O)^2 \\ Ag^2 \end{matrix} \right\} + \left\{ \begin{matrix} C^4 H^4 O^2 \\ Cl^2 \end{matrix} \right\}.$$

2 at. d'azoture de sulfophén., de benzoïle et d'argent. — Chlor. de succinyle.

$$= N^2 \left\{ \begin{matrix} (C^6 H^5 SO^2)^2 \\ (C^7 H^5 O)^2 \\ C^4 H^4 O^2 \end{matrix} \right\} + \left\{ \begin{matrix} Ag^2 \\ Cl^2 \end{matrix} \right\}.$$

Diazot. de sulfophén., de benzoïle et de succinyle. — 2 at. de chlor. d'argent.

Le calcul exige :

C^{30}..........	360	59,6
H^{24}.........	24	4,0
N^2...........	28	4,6
S^2...........	64	10,6
O^8...........	128	21,2
	604	100,0

Diazoture de succinyle.

Syn. : Trisuccinamide... $N^2 \left\{ \begin{matrix} C^4 H^4 O^2 \\ C^4 H^4 O^2 \\ C^4 H^4 O^2 \end{matrix} \right\}.$

Lorsqu'on met en contact 1 atome de chlorure de succinyle, dissous dans le double de son volume d'éther absolu, avec 2 atomes d'azoture de succinyle et d'argent (succinimide argentique), la réaction s'effectue d'elle-même, et la chaleur qu'elle développe volatilise l'éther. En reprenant la masse par l'éther absolu, à chaud, dans un tube fermé, on obtient de petits cristaux fusibles à 83 degrés.

La préparation de cette substance est assez délicate et coûteuse; il faut employer des matières premières parfaitement pures, et traiter le produit de la réaction par une quantité considérable d'éther absolu.

$0^{gr},250$ de matière ont donné 0,472 d'acide carbonique et 0,110 d'eau.

On en déduit, en centièmes :

Carbone........	51,4
Hydrogène......	4,5

D'après la réaction, on a

$$N^2\left\{\begin{matrix}(C^4H^4O^2)\\ Ag^2\end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix}C^4H^4O^2\\ Cl^2\end{matrix}\right\}.$$

2 at. de succinimide argentique. — Chlor. de succinyle.

$$= N^2\left\{\begin{matrix}C^4H^4O^2\\ C^4H^4O^2\\ C^4H^4O^2\end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix}Ag^2\\ Cl^2\end{matrix}\right\}.$$

Trisuccinamide. — 2 at. de chlor. d'arg.

Le calcul exige :

C^{12}..........	144	51,7
H^{12}..........	12	4,3
N^2...........	28	10,0
O^6...........	96	34,0
	280	100,0

L'eau et l'alcool décomposent la trisuccinamide. Lorsqu'on la dissout dans l'alcool ordinaire, on obtient, par l'évaporation, des cristaux de succinimide (azoture de succinyle et d'hydrogène), sans qu'on observe en même temps la production du succinate d'éthyle. On a d'ailleurs

$$N^2\left\{\begin{matrix}C^4H^4O^2\\ C^4H^4O^2\\ C^4H^4O^2\end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix}H^2\\ H^2\end{matrix}\right\}O^2.$$

Trisuccinamide. — 2 at. d'eau.

$$= N^2\left\{\begin{matrix}C^4H^4O^2\\ C^4H^4O^2\\ H^2\end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix}C^4H^4O^2\\ H^2\end{matrix}\right\}O^2.$$

2 at. de succinimide. — Acide succinique.

Résumé et conclusions.

Voici les amides nouvelles décrites dans ce travail.

Amides simples.

Azoture de sulfophényle et d'hydrogène...... $N\left\{\begin{matrix}C^6H^5SO^2\\H\\H\end{matrix}\right\}$,

Azoture de phényle et de dibenzoïle......... $N\left\{\begin{matrix}C^6H^5\\C^7H^5O\\C^7H^5O\end{matrix}\right\}$,

Azoture de salicyle, de benzoïle et d'hydrogène. $N\left\{\begin{matrix}C^7H^5O^2\\C^7H^5O\\H\end{matrix}\right\}$,

Azoture de salicyle, de cumyle et d'hydrogène. $N\left\{\begin{matrix}C^7H^5O^2\\C^{10}H^{11}O\\H\end{matrix}\right\}$,

Azoture de sulfophén., de benzoïle et d'hydrog. $N\left\{\begin{matrix}C^6H^5SO^2\\C^7H^5O\\H\end{matrix}\right\}$,

Azoture de sulfophényle, de benzoïle et d'arg. $N\left\{\begin{matrix}C^6H^5SO^2\\C^7H^5O\\Ag\end{matrix}\right\}$,

Azoture de sulfophén., de cumyle et d'hydrog. $N\left\{\begin{matrix}C^6H^5SO^2\\C^{10}H^{11}O\\H\end{matrix}\right\}$,

Azoture de sulfophényle, de cumyle et d'argent. $N\left\{\begin{matrix}C^6H^5SO^2\\C^{10}H^{11}O\\Ag\end{matrix}\right\}$,

Azoture de sulfophényle et de dibenzoïle...... $N\left\{\begin{matrix}C^6H^5SO^2\\C^7H^5O\\C^7H^5O\end{matrix}\right\}$,

Azoture de sulfophényle et de succinyle...... $N\left\{\begin{matrix}C^6H^5SO^2\\C^4H^4O^2\end{matrix}\right\}$.

Diamides.

Diazoture de sulfoph., de benz., d'arg. et d'hydr. $$N^2 \left\{ \begin{matrix} C^6 H^5 SO^2 \\ C^7 H^5 O \\ Ag \\ H^3 \end{matrix} \right\},$$

Diazoture de sulfoph., de cumyle, d'arg. et d'hyd. $$N^2 \left\{ \begin{matrix} C^6 H^5 SO^2 \\ C^{10} H^{11} O \\ Ag \\ H^3 \end{matrix} \right\},$$

Diazoture de sulfoph., de benz. et de succinyle. $$N^2 \left\{ \begin{matrix} (C^6 H^5 SO^2)^2 \\ (C^7 H^5 O)^2 \\ C^4 H^4 O^2 \end{matrix} \right\},$$

Diazoture de succinyle.................... $$N^2 \left\{ \begin{matrix} C^4 H^4 O^2 \\ C^4 H^4 O^2 \\ C^4 H^4 O^2 \end{matrix} \right\}.$$

Acides amidés.

Acide sulfophénylbenzoïlamique. $$\left. \begin{matrix} N\,(C^6 H^5 SO^2)\,(C^7 H^5 O)\,H^2 \\ H \end{matrix} \right\} O,$$

Acide sulfophénylsuccinamique. $$\left. \begin{matrix} N\,(C^6 H^5 SO^2)\,(C^4 H^4 O^2)\,H \\ H \end{matrix} \right\} O.$$

Les résultats consignés dans ce travail permettent de définir les différentes amides d'une manière plus précise qu'on n'avait pu le faire jusqu'à présent.

Si l'on appelle *acide monobasique* un acide représentant une molécule d'eau dans laquelle 1 atome d'hydrogène est remplacé par un radical négatif, on dira que l'amide correspondant au sel neutre de cet acide représente *une* molécule d'ammoniaque dans laquelle 1 atome d'hydrogène est remplacé par le même radical négatif (acétyle, benzoïle, sulfophényle, etc.). Les amides de ce genre (amides primaires) avaient été produites jusqu'à présent par l'action de la chaleur sur le sel neutre, par la réaction de l'ammoniaque et de l'éther neutre, par la réaction de l'ammoniaque et du chlorure correspondant à l'acide.

Nos expériences démontrent que les acides monobasiques sont aussi susceptibles de donner des amides correspondant à des sels acides : en effet, nos amides secondaires correspondent à des bisels, et nos amides tertiaires à des trisels. Dans ces deux classes d'amides, 2 ou 3 atomes d'hydrogène d'une molécule d'ammoniaque sont remplacés par les mêmes radicaux négatifs ou par des radicaux négatifs différents.

Si l'on appelle *acide bibasique* un acide représentant 2 molécules d'eau, dans laquelle 2 atomes d'hydrogène sont remplacés par un radical négatif, on dira que l'amide correspondant au sel neutre de cet acide représente *deux* molécules d'ammoniaque, dans laquelle 2 atomes d'hydrogène sont remplacés par le même radical négatif biatomique (succinyle, oxalyle, etc.). Les diamides de ce genre se produisent dans les mêmes réactions que les amides primaires des acides monobasiques.

Il résulte de nos expériences qu'on peut également obtenir des diamides avec les acides monobasiques, en associant les éléments d'une molécule d'ammoniaque aux éléments des amides simples.

Mais les acides bibasiques donnent aussi des amides simples, dérivées d'une molécule d'ammoniaque; ce sont là les *imides* de l'ancienne nomenclature qui correspondent aux sels acides. Ainsi la succinamide est le diazoture de succinyle et d'hydrogène, correspondant au succinate d'ammoniaque neutre; la succinimide (dite aussi bisuccinamide) représente l'azoture de succinyle et d'hydrogène, correspondant au bisuccinate d'ammoniaque :

$$\text{Succinamide} \ldots\ldots \quad N^2 \left\{ \begin{matrix} C^4H^4O^2 \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix} \right\},$$

$$\text{Succinimide} \ldots\ldots \quad N \left\{ \begin{matrix} C^4H^4O^2 \\ H \end{matrix} \right\}.$$

Les imides sont donc les analogues de nos nouvelles amides secondaires : seulement, dans les imides, un groupe-

ment unique biatomique (c'est-à-dire équivalent de H^2) remplace les 2 atomes d'hydrogène de l'ammoniaque, tandis que, dans les amides secondaires des acides monobasiques, le même remplacement est effectué par deux groupements monoatomiques (c'est-à-dire équivalents de H). Nous avons montré que les imides peuvent échanger encore 1 atome d'hydrogène pour un radical négatif monoatomique. Un semblable échange a été mis en évidence pour les diamides : notre trisuccinamide correspond au trisuccinate d'ammoniaque :

Trisuccinamide..... $N^2\left\{\begin{array}{l}C^4H^4O^2\\C^4H^4O^2\\C^4H^4O^2\end{array}\right\}$.

Il importe de se rappeler, en considérant la composition des amides, que les radicaux organiques ne sont pas toujours l'équivalent de 1 seul atome d'hydrogène, mais qu'il en est qui sont l'équivalent de 2 ou même de 3 atomes d'hydrogène. Ainsi le succinyle $C^4H^4O^2$ remplace toujours H^2, car on a

$C^4H^4O^2\,O$, acide succinique anhydre dérivant de... $\left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\}O$;

$\left.\begin{array}{r}C^4H^4O^2\\H^2\end{array}\right\}O^2$, acide succinique hydraté dérivant de.. $\left.\begin{array}{l}H^2\\H^2\end{array}\right\}O^2$;

$C^4H^4O^2\}Cl^2$, chlorure de succinyle dérivant de .... $H^2\}Cl^2$.

Les radicaux minéraux peuvent aussi être biatomiques ou triatomiques. Ainsi le phosphoryle PO est triatomique, car on a

$\left.\begin{array}{l}PO\\PO\end{array}\right\}O^3$, acide phosphorique anhydre dérivant de.. $\left.\begin{array}{l}H^3\\H^3\end{array}\right\}O^3$;

$\left.\begin{array}{r}PO\\H^3\end{array}\right\}O^3$, acide phophor. hydraté tribasiq. dérivant de. $\left.\begin{array}{l}H^3\\H^3\end{array}\right\}O^3$;

$\left.\begin{array}{r}PO\\H\end{array}\right\}O^2$, acide métaphosphorique dérivant de..... $\left.\begin{array}{l}H^3\\H\end{array}\right\}O^2$;

$PO\}Cl^3$, chlorure de phosphoryle dérivant de..... $H^3\}Cl^3$.

D'après cela, les amides de l'acide phosphorique renferment

$N^2 \left\{ \begin{matrix} PO \\ H^3 \end{matrix} \right\}$, diazoture de phosphoryle et d'hydrogène (improprement appelé *hydrate de phosphure d'azote*) dérivant de .... $N^2 \left\{ \begin{matrix} H^3 \\ H^3 \end{matrix} \right\}$;

$N \left\{ PO \right\}$, azoture de phosphoryle (biphosphamide) dérivant de........................ $\left\{ NH^3 \right.$.

Le radica lbore B est également triatomique :

$\left. \begin{matrix} B \\ B \end{matrix} \right\} O^3$, acide borique anhydre dérivant de......... $\left. \begin{matrix} H^3 \\ H^3 \end{matrix} \right\} O^3$;

$B\,Cl^3$, chlorure de bore dérivant de .... $H^3\,Cl^3$.

Donc la boramide ou azoture de bore ne peut être qu'une amide tertiaire, B remplaçant H^3.

$N\,B$, azoture de bore dérivant de................. $N\,H^3$.

Le radical phosphore P est encore triatomique :

$\left. \begin{matrix} P \\ P \end{matrix} \right\} O^3$, acide phosphoreux dérivant de .... $\left. \begin{matrix} H^3 \\ H^3 \end{matrix} \right\} O^3$;

$P\,Cl^3$, protochlorure de phosphore dérivant de..... $H\,Cl^3$.

On conclut de là que le véritable azoture de phosphore renferme NP.

Par analogie avec la série du phosphore, on a, dans la série de l'azote (1), les deux radicaux N et NO, équivalents de H^2 :

$\left. \begin{matrix} NO \\ NO \end{matrix} \right\} O^3$, ac. nitriq. anhydre (oxyde de nitryle) dér. de. $\left. \begin{matrix} H^3 \\ H^3 \end{matrix} \right\} O^3$;

donc l'amide de l'acide nitrique sera

$N \left\} NO \right.$, azoture de nitryle (dit *protoxyde d'azote*) dériv. de $N \left\} H^3 \right.$.

---

(1) On peut aussi rapporter l'acide nitreux et l'acide nitrique au radical NO^2, équivalent de H; alors l'acide nitreux devient l'hydrure, et l'acide

On a de même

$\left\{\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\right\} O^3$, ac. nitreux anhydre (oxyde d'azote) dérivant de $\left\{\begin{matrix}H^3\\H^3\end{matrix}\right\} O^3$;

---

nitrique, l'oxyde :

Hydrure. Acide nitreux hydraté.. $NO^2 \} H$;

Acide nitrique hydraté.......... $\left\{\begin{matrix}NO^2\\H\end{matrix}\right\} O$;

Acide nitrique anhydre........ $\left\{\begin{matrix}NO^2\\NO^2\end{matrix}\right\} O$.

Ce mode de notation permet, il est vrai, de représenter d'une manière simple les nombreuses combinaisons organiques nitrogénées, mais il exclut l'acide nitreux anhydre, l'ammoniaque, le protoxyde d'azote, etc., et ne rend pas aussi bien les analogies chimiques que les combinaisons minérales de l'azote présentent avec d'autres corps. Voici comment on peut formuler ces combinaisons avec les deux radicaux *azote* et *nitryle :*

Radical Azote N.		Radical Nitryle NO.	
Hydrure d'azote (ammoniaque)...............	$\{N\} H^3$;	»	
Azoture d'azote (azote libre)	$\{N\} N$;	Azot. de nitryle (protoxyde d'azote).......	$\{N\} NO$;
		Nitrylure de nitryle (bioxyde d'azote).....	$\{NO\} NO$;
Oxyde d'azote (ac. nitreux anhydre)..............	$\left\{\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\right\} O^3$;	Oxyde de nitryle (acide nitrique anhydre)...	$\left\{\begin{matrix}NO\\NO\end{matrix}\right\} O^3$.
		Oxyde de nitryle et d'azote (ac. hyponitriq.).	$\left\{\begin{matrix}NO\\N\end{matrix}\right\} O^2$;
Oxyde d'azote et d'hydrog. (ac. nitreux hydraté)...	$\left\{\begin{matrix}N\\H\end{matrix}\right\} O^2$;	Oxyde de nitryle et d'hydr. (ac. nitr. hydraté)	$\left\{\begin{matrix}NO\\H\end{matrix}\right\} O^2$;
Oxyde d'azote et de métal (nitrite neutre).......	$\left\{\begin{matrix}N\\M\end{matrix}\right\} O^2$;	Oxyde de nitryle et de métal (nitrate neutre).	$\left\{\begin{matrix}NO\\M\end{matrix}\right\} O^2$;
Oxyde d'azote et de métal (sous-nitrite).........	$\left\{\begin{matrix}N\\M^2\end{matrix}\right\} O^2$;	Oxyle de nitryle et de métal (sous-nitrate).	$\left\{\begin{matrix}NO\\M^2\end{matrix}\right\} O^3$;
Chlorure d'azote........	$\{N\} Cl^3$.	Chlorure de nitryle (eau régale)..............	$\{NO\} Cl^3$.

On peut, à volonté, représenter le même corps par deux ou plusieurs formules rationnelles différentes, suivant les analogies qu'il s'agit de faire ressortir. Seulement, il faut se rappeler que si l'on rapporte un corps au même type avec deux radicaux différents, chacun de ces radicaux a nécessairement un équivalent différent. Si, comme tout le monde sait, NO^2 est l'équivalent de H, NO^2 *moins* O, c'est-à-dire NO (notre radical nitryle) sera l'équiva-

donc l'amide de l'acide nitreux (1) sera

$N \} N$, azoture d'azote dérivant de............. $N \} H^3$,

c'est-à-dire que l'amide de l'acide nitreux est représentée par l'azote libre.

Les rapprochements que nous avons faits entre les amides et les alcalis, en disant que ces corps sont placés sur deux côtés extrêmes d'une même série, deviennent encore plus évidents si l'on considère l'existence des *acides amidés*. On sait que l'ammoniaque, à proprement parler, n'est point une base par elle-même, si l'on donne ce nom à la potasse et à la chaux, c'est-à-dire aux oxydes susceptibles d'échanger leur métal avec l'hydrogène des acides; à la vérité, c'est l'hydrate d'ammonium, formé par la réunion des éléments de l'ammoniaque avec ceux de l'eau, qui constitue la base. Les véritables bases amidées sont donc

$$\left.\begin{matrix} NH^4 \\ H \end{matrix}\right\} O, \qquad \left.\begin{matrix} N(C^2H^5)H^3 \\ H \end{matrix}\right\} O, \text{ etc.}$$

Oxyde d'ammonium et d'hydrog. Oxyde d'éthylammonium et d'hydrogène.

---

lent de H *plus* O, ou plus H^2 (équivalent de O), c'est-à-dire de H^3; comme en mathématiques, lorsqu'on retranche d'une quantité une certaine valeur, il faut y ajouter la même valeur pour que cette quantité reste la même :

NO^2 étant l'équivalent de H,
$NO^2 - O$ est l'équivalent de $H + O$, ou de $H + H^2$,
c'est-à-dire de H^3.

(1) Puisque le radical azote N est l'équivalent de H^3, on a :

$\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ N \end{matrix}\right\} O^2$, Nitrite d'éthyle, c'est-à-dire oxyde d'éthyle et d'azote. dérivant de $\left.\begin{matrix} H \\ H^3 \end{matrix}\right\} O^2$.

Or, il est bien connu qu'en faisant passer de l'acide nitreux dans une dissolution alcoolique de nitrate d'argent, il se précipite aussitôt du *fulminate d'argent,* sans qu'il se dégage aucun gaz. Cette réaction fait voir que l'acide fulminique n'est que du nitrite d'éthyle dans lequel H^3 est remplacé par son équivalent du radical N de l'acide azoteux :

Acide fulminique, c'est-à-dire oxyde d'azoéthyle et d'azote. $\left.\begin{matrix} C^2H^2N \\ N \end{matrix}\right\} O^2 = C^4H^2N^2O^2$,

Fulminate d'argent .... $\left.\begin{matrix} C^2Ag^2N \\ N \end{matrix}\right\} O^2 = C^2Ag^2N^2O^2$.



Dans ces oxydes, H peut être remplacé par un radical négatif pour donner des sels. Les benzoates de ces bases sont, par exemple,

$$\left.\begin{matrix} NH^4 \\ C^7H^5O \end{matrix}\right\} O, \qquad \left.\begin{matrix} N(C^2H^5)H^3 \\ C^7H^5O \end{matrix}\right\} O,$$

Oxyde d'ammonium et de benzoïle (benzoate d'ammoniaque). Oxyde d'éthylammonium et de benzoïle (benzoate d'éthylamine).

Or les acides amidés présentent les mêmes rapports, seulement inverses; ces acides se produisent aussi par la réunion des éléments de l'eau avec ceux des amides, et l'on a

$$\left.\begin{matrix} NH^4 \\ H \end{matrix}\right\} O, \qquad \left.\begin{matrix} N(C^4H^4O^2)H^2 \\ H \end{matrix}\right\} O.$$

Oxyde d'ammonium et d'hydrogène. Oxyde de succinylammonium et d'hydrogène (acide succinamique).

Dans ces oxydes, H peut être remplacé par un radical positif pour donner des sels. Les sels d'argent sont, par exemple,

$$\left.\begin{matrix} NH^4 \\ Ag \end{matrix}\right\} O, \qquad \left.\begin{matrix} N(C^4H^4O^2)H^2 \\ Ag \end{matrix}\right\} O.$$

Oxyde d'ammonium et d'argent (argent fulminant ?). Oxyde de succinylammon. et d'argent (succinamate d'argent).

Il est bien évident, d'après cela, que les acides amidés représentent des *hydrates d'ammonium* placés au côté négatif; ils font la double décomposition avec les oxydes positifs (c'est-à-dire avec les bases); tandis que les alcalis amidés représentent des hydrates d'ammonium placés au côté positif, et faisant la double décomposition avec les oxydes négatifs (c'est-à-dire avec les acides). Suivant l'espèce de radical qui se substitue à l'hydrogène de l'ammoniaque, celle-ci peut donc former un acide ou un alcali; il en est ainsi de l'eau, qui devient acide ou alcaline suivant que son hydrogène est remplacé par un radical positif ou par un radical négatif. Il nous semble difficile de trouver une analogie plus évidente.

Nous ne prétendons pas, en précisant ainsi les relations qui existent entre l'ammoniaque, les alcalis et les amides, épuiser toutes les analogies que les amides présentent avec d'autres corps : nous croyons, au contraire, qu'il existe encore d'autres analogies que les formules rationnelles adoptées dans ce Mémoire ne mettent point en évidence. Ainsi nous avons observé la formation, par les amides primaires, de chlorures entièrement semblables au chlorure de benzoïle ou au chlorure d'éthyle; nous avons pu, par exemple, transformer la benzamide en un chlorure contenant

$$C^7 H^6 N, Cl,$$

et susceptible de se reconvertir en benzamide, absolument comme le chlorure de benzoïle se transforme en acide benzoïque, ou le chlorure d'éthyle en alcool. Or ces relations peuvent s'exprimer en représentant la benzamide, non comme un azoture de benzoïle et d'hydrogène, mais comme l'hydrate d'un radical $C^7 H^6 N$:

$$\text{Benzamide.......} \left.\begin{matrix} C^7 H^6 N \\ H \end{matrix}\right\} O.$$

Nous ferons connaître, dans un autre Mémoire, ces chlorures d'amides ainsi que quelques combinaisons qui en résultent, et nous espérons alors donner de nouvelles preuves en faveur de ce principe : qu'*un seul et même corps peut s'exprimer par deux ou plusieurs formules rationnelles, suivant les rapports ou les analogies qu'il s'agit de faire ressortir*. L'important est de relier entre elles ces différentes formules et de les rapporter toutes à une unité de comparaison ; c'est cette condition que nous cherchons à remplir en rapportant les corps au type eau, et subséquemment aux types ammoniaque et acide chlorhydrique dérivant eux-mêmes du type eau.

NOTE

Sur la solubilité de la chaux dans les dissolutions aqueuses de sucre de canne, de mannite et de glycérine;

PAR M. MARCELLIN BERTHELOT.

La solubilité de la chaux dans les dissolutions aqueuses de sucre de canne a été étudiée, il y a quelques années, par M. Peligot (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, tome XXXII, page 335). Ce savant a reconnu que la quantité de chaux dissoute par l'eau sucrée, prise à diverses densités, n'est pas proportionnelle au poids du sucre contenu dans le liquide; cette quantité va croissant avec la richesse de la liqueur sucrée.

Avant d'exposer l'objet et les résultats des nouvelles expériences que j'ai faites dans la même direction, je crois nécessaire de transcrire ici le tableau des résultats observés par M. Peligot : je supprimerai seulement les densités des dissolutions :

SUCRE dissous dans 100 parties d'eau.	COMPOSITION EN CENTIÈMES de la matière soluble obtenue en traitant la solution sucrée par la chaux, évaporant à sec la liqueur et desséchant à 120 degrés.		SUCRE dissous dans 100 parties d'eau.	COMPOSITION EN CENTIÈMES de la matière soluble obtenue en traitant la solution sucrée par la chaux, évaporant à sec la liqueur et desséchant à 100 degrés.	
	CHAUX.	SUCRE.		CHAUX.	SUCRE.
40,0	21,0	79,0	20,0	18,8	81,2
37,5	20,8	79,2	17,5	18,7	81,3
35,0	20,5	79,5	15,0	18,5	81,5
32,5	20,3	79,7	12,5	18,3	81,7
30,0	20,1	79,9	10,0	18,1	81,9
27,5	19,9	80,1	7,5	16,9	83,1
25,0	19,8	80,2	5,0	15,3	84,7
22,5	19,3	80,7	2,5	13,8	86,2

Si l'on réfléchit sur ce défaut de proportionnalité entre la chaux et le sucre dissous, on reconnaît aisément qu'il peut être attribué à deux causes principales : d'une part la formation entre le sucre et la chaux de plusieurs combinaisons définies, et de l'autre la solubilité de la chaux dans l'eau.

M. Peligot a surtout insisté, et avec raison, sur la première cause (formation de plusieurs combinaisons définies) : « A mesure que le dissolvant se trouve en moindre » quantité par rapport au corps dissous, la force de cohé» sion,... qui retient la chaux à l'état solide,... est vaincue » par l'affinité qui tend à combiner le sucre avec une plus » grande quantité de base : de telle sorte que la chaux dis» soute augmente en même temps que la densité du liquide » sucré (1). »

Quant à la solubilité de la chaux dans l'eau, elle doit tendre à augmenter la proportion de la chaux dissoute, relativement au sucre, à mesure que la liqueur sucrée devient plus diluée, c'est-à-dire qu'elle agit en sens inverse des phénomènes observés par M. Peligot. Du reste, la solubilité de la chaux dans l'eau est si faible, qu'on peut en négliger l'influence si l'on opère avec des solutions de sucre très-concentrées.

J'ai pensé que les choses se passeraient autrement si l'on opérait avec des liqueurs étendues : un certain équilibre pourrait alors s'établir entre la cohésion de la chaux et son affinité pour le sucre, de telle sorte que le rapport entre la

---

(1) Les nombres donnés par M. Peligot conduisent à une conclusion curieuse et conforme aux considérations qui précèdent : L'addition de l'eau pure à une solution concentrée de chaux dans l'eau sucrée doit déterminer la précipitation d'une partie de la chaux que cette dissolution renferme. En effet, cette addition d'eau ne change pas le rapport qui existe entre la chaux et le sucre déjà dissous ; or, d'après le tableau ci-dessus, ce rapport décroît à mesure que la proportion d'eau augmente ; il semble donc nécessaire qu'une partie de la chaux se précipite.

chaux et le sucre dissous tendrait à devenir invariable. Seulement, dans ces circonstances, il faut tenir compte de la solubilité de la chaux dans l'eau pure et regarder le sucre et l'eau comme exerçant séparément sur la chaux leur action dissolvante. Un tel équilibre entre la cohésion de la chaux et son affinité pour le sucre est conforme aux analogies; il se retrouve dans la plupart des propriétés physiques des corps tenus en dissolution : c'est ainsi, par exemple, que les variations du volume d'une dissolution tendent en général à devenir proportionnelles au poids du corps dissous, à mesure que la dissolution devient plus étendue.

Mes expériences ont porté sur la solubilité de la chaux dans les dissolutions aqueuses de sucre, de mannite et de glycérine : l'examen simultané de ces trois cas était destiné à contrôler la généralité des résultats.

Voici comment j'ai opéré, en profitant des observations de M. Peligot pour simplifier les conditions expérimentales dans les limites où je me renfermais : Un poids connu de sucre de canne était dissous dans l'eau, et la dissolution amenée à un volume déterminé; puis j'ajoutais à la liqueur contenue dans un flacon une certaine quantité de chaux éteinte pulvérulente, et j'agitais vivement et pendant longtemps. Le lendemain, je déterminais combien 10 centimètres de la liqueur saturaient d'acide sulfurique titré (1). Puis j'agitais de nouveau, et je répétais le dosage le lendemain, et ainsi de suite, jusqu'à ce que j'eusse obtenu des nombres invariables à deux jours d'intervalle. Les opérations ont été exécutées à une température voisine de 5 degrés.

J'ai ainsi obtenu les tableaux suivants :

---

(1) Acide pur titré par des pesées de sulfate de baryte.

I. — SUCRE DE CANNE.

POIDS du sucre contenu dans 100 centim. cubes de la dissolution.	POIDS de la chaux contenue dans 100 centimètr. cubes du liquide précédent saturé de chaux.	RAPPORT calculé entre la chaux et le sucre (1).		LE MÊME RAPPORT calculé en supposant que le poids d'eau employé dissout la même quantité de chaux que l'eau pure et retranchant cette quantité.	
		Chaux.	Sucre.	Chaux.	Sucre.
4,850	1,031	17,5	82,5	15,4	84,6
2,401	0,484	16,8	83,2	12,3	87,7
2,000	0,433	17,8	82,2	12,5	87,5
1,660	0,364	18,0	82,0	11,5	88,5
1,386	0,326	19,0	81,0	11,4	88,6
1,200	0,316	20,8	79,2	12,2	87,8
1,058	0,281	21,0	79,0	11,2	88,8
0,960	0,264	21,6	78,4	10,8	89,2
0,400	0,194	32,7	67,3	10,3	89,7
0,191	0,172	47,4	52,6	11,2	88,8
0,096	0,154	61,6	38,4	"	"
0,000 (eau pure).	0,148	"	"	"	"

(1) Pour calculer ces rapports :

1°. On a admis que la matière sucrée demeurait en totalité dissoute dans le liquide, même en présence d'un excès de chaux. Cette hypothèse, dans les limites où j'opérais, a été trouvée très-sensiblement exacte.

2°. On a négligé la variation apportée dans le volume du liquide par la chaux qui s'y dissout; cette variation pourrait être déduite des densités indiquées par M. Peligot; mais elle est, dans les limites où je me suis placé, inférieure au $\frac{1}{5}$ du rapport du poids de la chaux au poids de la liqueur sucrée dissolvante, c'est-à-dire à $\frac{1}{500}$ du volume de la liqueur, dans le cas extrême de mes expériences.

Un exemple montrera comment on pourrait déduire des résultats de M. Peligot la courbe de ces variations :

Si l'on dissout dans 100 parties d'eau 10 parties de sucre, on obtient une liqueur dont la densité est égale à 1,036. Saturée de chaux, cette liqueur acquiert une densité de 1,053; la chaux et le sucre s'y trouvent alors dans le rapport de 18,1 : 81,9. D'où l'on déduit :

Cent parties de la liqueur sucrée renferment $\frac{10}{110} \times 100 = 9,1$ de sucre.

II. — MANNITE.

POIDS de la mannite contenue dans 100 centim cubes de la dissolution.	POIDS de la chaux contenue dans 100 centimètr. cubes du liquide précédent saturé de chaux.	RAPPORT CALCULÉ entre la chaux et la mannite.		LE MÊME en déduisant la solubilité de la chaux dans l'eau pure.	
		Chaux.	Mannite.	Chaux.	Mannite.
9,60	0,753	7,3	92,7	5,9	94,1
4,80	0,372	7,2	92,8	4,5	95,5
2,40	0,255	9,6	90,4	4,3	95,7
1,92	0,225	10,5	89,5	3,9	96,1
1,60	0,207	11,4	88,6	3,5	96,5
1,37	0,194	12,5	87,5	3,2	96,8
1,20	0,193	13,9	86,1	3,6	96,4
1,07	0,190	15,1	84,9	3.8	96,2
0,96	0,186	16,2	83,8	3,8	96,2
0,192	0,155	44,6	55,4	3,5	96,5
0,096	0,154	61,6	38,4	"	"
0,000	0,148	"	"	"	"

Ces 9,1 de sucre déterminent la dissolution de $9,1 \times \frac{18,1}{81,9} = 2,0$ de chaux.

Le volume acquis par la liqueur sucrée saturée de chaux, diminué de son volume primitif $= \frac{102,0}{1,053} - \frac{100}{1,036} = 2,0.1,036 - 1,7 = 0,37$, = variation du volume produite par la dissolution de 2,0 de chaux.

On voit que 0,37 est plus petit que $\frac{1}{5}$ du poids de la chaux.

3°. Pour calculer la quatrième colonne, il faut connaître le poids de l'eau contenue dans 100 centimètres cubes du liquide sucré et en déduire le poids de la chaux que cette eau supposée pure aurait pu dissoudre; j'obtiens simplement ce dernier poids en retranchant du poids de la chaux dissoute par 100 centimètres cubes d'eau pure le $\frac{1}{1100}$ du poids du sucre indiquée par la première colonne. Il est facile de justifier ce mode d'opérer en s'appuyant sur les densités des liqueurs sucrées déterminées par M. Peligot. En effet, on déduit de ces densités que le volume de l'eau augmente d'un nombre égal aux $\frac{10}{11}$ du poids du sucre que l'on y dissout, tant que ce poids est inférieur

III. — GLYCÉRINE.

POIDS de la glycérine contenue dans 100 centim. cubes de la dissolution.	POIDS de la chaux contenue dans 100 centim. cubes du liquide précédent saturé de chaux.	RAPPORT CALCULÉ entre le poids de la chaux et celui de la glycérine.		LE MÊME en déduisant la solubilité de la chaux dans l'eau pure.	
		Chaux.	Glycérine.	Chaux.	Glycérine.
10,00	0,370	3,6	96,4	2,2	97,8
5,00	0,240	4,6	95,4	1,8	98,2
2,86	0,196	6,4	93,6	1,7	98,3
2,50	0,192	7,1	92,9	1,7	98,3
2,00	0,186	8,5	91,5	1,8	98,2
1,00	0,165	14,2	85,8	1,7	98,3
0,00	0,148	"	"	"	"

Voici quelques-unes des conséquences que l'on peut tirer des tableaux qui précèdent :

1°. Le rapport qui existe entre la chaux et le sucre en dissolution continue à décroître, conformément à la tendance générale indiquée par les expériences de M. Peli-

---

à 20 pour 100. Donc 100 centimètres cubes d'une solution qui renferme $4^{gr},850$ de sucre (poids maximum de mes expériences) contiennent

$$\left(100 - \frac{10}{16}4,850\right) = 96^{gr},97 \text{ d'eau.}$$

Or 100 centimètres cubes d'eau pure dissolvent... $0^{gr},148$ de chaux,
$96^{cc},97$ d'eau pure dissolvent.................. 0,1435 »

Différence.......... 0,0045

$$\text{D'ailleurs } \frac{1}{1100}4,850 = 0,0044.$$

Cette différence, proportionnelle au poids du sucre contenu dans 100 centimètres cubes, est inférieure au $\frac{1}{100}$ du poids total de la chaux correspondante; aussi ai-je cru devoir la négliger, comme comprise dans la limite des erreurs d'expérience : j'ai simplement retranché du poids total, de la chaux dissoute le poids de la chaux, soluble dans 100 centimètres cubes d'eau pure.

got (1) ; puis il atteint un minimum et croît dès lors indéfiniment avec la dilution de la liqueur. Ces résultats étaient faciles à prévoir : ils sont dus à l'intervention de l'action dissolvante propre de l'eau relativement à la chaux.

La mannite et la glycérine ne présentent pas ce phénomène du minimum, probablement en raison de la concentration insuffisante et du pouvoir dissolvant moindre particulier à ces substances sucrées.

2°. Si l'on tient compte de la solubilité de la chaux dans l'eau, le rapport qui existe entre la chaux et la matière sucrée tend vers une limite et devient sensiblement constant.

3°. Cet état final de saturation ne se manifeste que pour les solutions suffisamment diluées; si elles sont concentrées, la quantité de chaux dissoute par la matière sucrée augmente avec la proportion même de cette matière.

Ce résultat confirme parfaitement les observations de M. Peligot et montre que la glycérine et la mannite se comportent à cet égard comme le sucre de canne; le fait suivant augmente ces analogies. J'ai observé que les solutions concentrées de chaux dans la mannite et dans la glycérine fournissent à l'ébullition un principe abondant, mais redissoluble pendant le refroidissement des liqueurs. Elles se comportent donc comme les dissolutions de sucrate de chaux.

En raison de la dilution des dissolutions par lesquelles le rapport de la chaux au sucre est constant, en raison aussi du temps fort long qu'exige leur saturation complète par la chaux, on ne peut guère conclure d'après la méthode alcalimétrique le poids d'un corps sucré en se fondant sur le poids de la chaux dont il détermine la dissolution. M. Peligot a montré que cette méthode n'est pas applicable aux liqueurs concentrées, parce que le rapport de la chaux au sucre va-

---

(1) Deux de mes résultats compris dans les limites du tableau de M. Peligot indiquent des nombres un tant soit peu plus forts; ce qui tient, soit à la différence des températures, soit à la lenteur des saturations.



rie; les observations actuelles montrent que si ce rapport tend à devenir constant avec des liqueurs diluées, la méthode qui le prendrait pour point de départ manquerait de sensibilité.

4°. La limite vers laquelle tend le rapport entre la chaux et la matière sucrée mérite d'être remarquée : ainsi le rapport entre la chaux et le sucre de canne tend à devenir celui de 11,2 : 88,8 ou 1 : 8; entre la chaux et la mannite, 3,6 : 96,4 ou 1 : 27; entre la chaux et la glycérine, 1,7 : 98,3 ou 1 : 58. Ces deux derniers rapports sont trop faibles pour se prêter à aucun rapprochement certain d'équivalents; mais le rapport entre la chaux et le sucre est sensiblement le double de celui qui existe dans les solutions les plus concentrées qui aient été observées : 21,0 (1) : 79,0 ou 1 : 3,8; or ce dernier rapport (2) se rapproche beaucoup de la relation en équivalents : $4\,CaO : 3\,C^{12}H^{11}O^{11}$, et le rapport 1 : 8 coïncide presque exactement avec la relation : $2\,CaO : 3\,C^{12}H^{11}O^{11}$.

Ainsi, quand l'affinité du sucre pour la chaux tend à s'exercer librement dans des solutions très-concentrées, les substances dissoutes se rapprochent de la première relation; mais si l'affinité du sucre pour la chaux s'affaiblit par la dilution, sans que l'affinité dissolvante de l'eau puisse suffire à balancer au même degré la cohésion de la chaux, la moitié seulement de cette chaux demeure en solution, et un nouveau rapport équivalent tend à s'établir.

NOTE SUR UNE COMBINAISON DE BARYTE ET D'ALCOOL;

PAR M. MARCELLIN BERTHELOT.

Dans leur Mémoire sur l'esprit-de-bois, MM. Dumas et Peligot ont décrit une combinaison de baryte et d'esprit-de-

(1) 20,7 en tenant compte de la solubilité de la chaux dans l'eau.
(2) Voir SOUBEIRAN, *Journal de Pharmacie*, 3e série, tome I, page 474.



bois : $BaO, C^2H^4O^2$ (1). J'ai obtenu une combinaison analogue au moyen de la baryte et de l'alcool; elle ne se forme que dans l'alcool tout à fait anhydre.

Voici comment on la prépare : Dans un flacon rempli d'alcool dit *absolu* du commerce, on introduit une certaine quantité de baryte anhydre, qui ne tarde pas à s'y déliter. Au bout d'un jour ou deux, on filtre la liqueur, en évitant tout accès de l'humidité atmosphérique. Le poids de la baryte dissoute monte à $\frac{1}{1000}$ environ. Mais si l'on introduit dans la liqueur quelques fragments de baryte anhydre, ils s'y délitent en huit ou dix heures, et la liqueur se colore légèrement en jaune. Elle renferme alors une forte proportion de baryte dissoute : $0^{gr},77$ dans 10 centimètres cubes. Etendue d'une petite quantité d'eau, elle forme un précipité considérable, soluble dans un excès d'eau pure. Portée à l'ébullition, la dissolution de baryte dans l'alcool absolu se trouble et dépose une substance solide, grenue, très-abondante : c'est la combinaison d'alcool et de baryte. Si on laisse refroidir la liqueur, le précipité se redissout et le trouble disparaît entièrement.

Ce précipité, isolé à chaud et séché dans le vide, paraît, d'après quelques analyses, répondre à la formule

$$Ba O, C^4 H^6 O^2.$$

Mais il est difficile de le débarrasser tout à fait du liquide au sein duquel il se dépose, lequel, évaporé séparément dans le vide, laisse un résidu formé de plusieurs équivalents de baryte pour 1 équivalent d'alcool.

L'existence de ces combinaisons de la baryte avec l'esprit-de-bois et l'alcool s'accorde parfaitement avec les faits déjà connus relativement à l'action de la potasse, de la soude et de la chaux sur ces mêmes composés. On sait, en effet, qu'une solution alcoolique de potasse, soumise à la distillation, dégage seulement une partie de l'alcool qu'elle renferme : le reste demeure retenu par la potasse et exige l'ad

(1) Voir *Ann. de Chim. et de Phys.*, 2e série, t. LVIII, p. 17.

dition de l'eau pour être mis en liberté. La chaux retient également, même à 130 degrés, une certaine quantité d'alcool (1).

Ces divers faits prouvent que les alcools, comme les matières sucrées, possèdent, à un certain degré, la propriété de s'unir avec les alcalis.

MÉMOIRE SUR LA PRODUCTION DES TEMPÉRATURES TRÈS-ÉLEVÉES;

PAR M. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE.

Depuis quelques années, je me suis occupé des moyens à employer pour obtenir, dans mon laboratoire de l'Ecole Normale, sans grands frais et avec des appareils faciles à construire, les températures les plus élevées que puisse procurer la combustion dans l'air du charbon et des huiles carburées. Quelques personnes, que les expériences à haute température intéressent, m'ont souvent demandé des renseignements sur les lampes que j'emploie dans mes analyses et les fourneaux dans lesquels on peut fondre le platine. J'ai pensé d'après cela qu'il serait utile de décrire ces appareils avec soin, persuadé que je rends service en apprenant aux praticiens de la chimie comment, en peu de temps et sans beaucoup de peine, on peut porter de grands appareils à des températures aussi élevées. D'ailleurs, je suis convaincu qu'il y a là une voie nouvelle dans laquelle on peut entrer utilement pour la science, et dans laquelle on rencontrera bien des sujets de travail inattendus. On sait, en effet, combien les affinités sont variables avec la température; on a appris tout dernièrement par M. Grove combien il est facile de décomposer l'eau par la simple application d'une température très-élevée, et je suis bien persuadé que le point de dissociation ou de décomposition spontanée de certains autres corps qui nous paraissent stables n'en est pas bien éloigné. Déjà nous avons entrepris,

(1) *Voir* LIEBIG, *Annalen der Pharmacie*, tome XXIII, page 33.

M. Debray et moi, un travail fondé sur l'application de ces idées. La chimie à haute température, à cette température que j'appellerai la *chaleur bleue*, à laquelle le platine se volatilise, la silice fond, et qui produit sur l'œil une sensation telle, que l'intérieur du brasier où elle règne a une teinte bleue bien prononcée, à cette température la chimie est encore à étudier. Je sais bien que la pile et même le chalumeau à gaz détonants produisent des effets calorifiques plus intenses; mais la nécessité d'agir à l'air presque toujours, d'employer uniquement des vases conducteurs de forme à peu près invariable et dont la nature est telle, que, comme le charbon, ils réagissent sur presque toutes les matières essayées, restreint l'emploi de la pile dans les opérations chimiques. Le chalumeau, tel que l'emploie M. Gaudin lui-même, qui s'en sert avec tant d'habileté, et je crois au moyen des appareils de la plus grande dimension connue, le chalumeau ne peut échauffer que de petites masses : il est donc impropre à la plupart de nos essais.

Il est vrai qu'une question à résoudre se présente aussitôt : c'est celle qui intéresse toutes nos opérations, la question de la composition de vases qui puissent aller à de pareils feux et longtemps. Quand on emploie, comme je le fais, le coke pour combustible, la température et le mâchefer sont deux causes très-énergiques de destruction des creusets. Il faut donc se servir de vases absolument infusibles dont je donnerai la composition et construits de manière à être inattaquables à la scorie. Il est bon aussi de pouvoir chauffer également bien des creusets et des tubes, et par conséquent j'aurai à indiquer comment on peut fabriquer soi-même tous les appareils qu'on ne pourrait pas se procurer dans le commerce.

Enfin je donnerai comme exemple de l'emploi de ces températures la préparation d'un certain nombre de matières réputées des plus infusibles ou qu'on ne fond que difficilement dans les appareils ordinaires.

La quantité de chaleur produite par une masse détermi-

née d'hydrogène et de carbone en combustion étant toujours la même, quelle que soit la température qu'elle développe, il est évident que, pour obtenir l'échauffement maximum d'une surface donnée, il faut déterminer sur chaque point la combustion de la plus grande quantité possible de charbon ou d'hydrogène dans le temps le plus court. Il faut donc, avec la quantité d'air nécessaire à l'oxydation, accumuler sur les points de la surface échauffée le plus possible de molécules combustibles et les brûler toutes et là seulement.

Pour les flammes on réussit, en employant à leur production des huiles volatiles douées d'une densité de vapeur aussi grande que possible, et en les maintenant froides jusqu'au point où la combustion doit commencer à s'opérer.

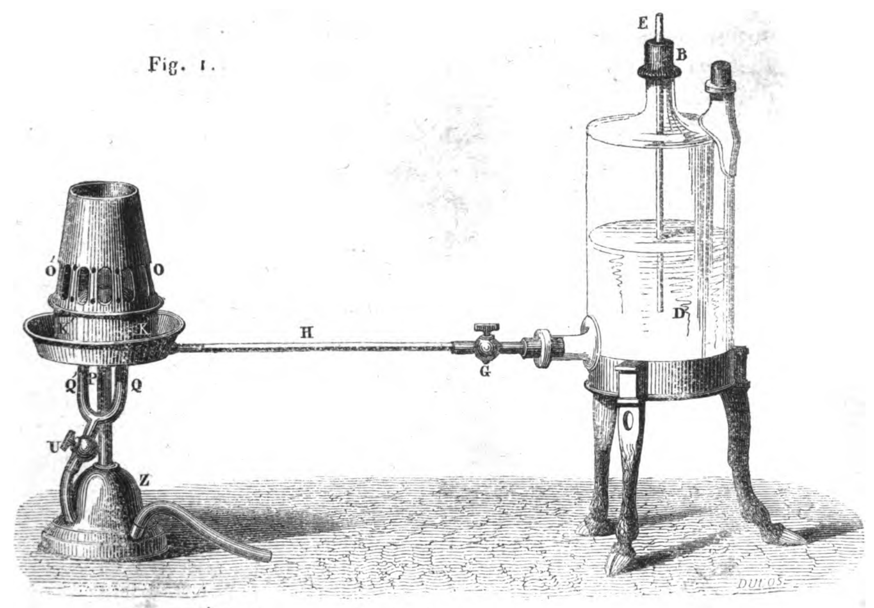
Quant aux fourneaux, c'est en augmentant le plus qu'on peut la surface des morceaux de charbon et restreignant la combustion sur une très-petite hauteur, qu'on se trouve dans les meilleures conditions. Cela posé, voici les appareils que j'ai fait construire dans l'espoir qu'ils satisferont à ces exigences.

I. — *Lampe-forge.*

Cette lampe, destinée à la production de hautes températures dans l'analyse chimique, en particulier dans l'attaque des silicates par la chaux ou dans les expériences qui se font au moyen de creusets de petite dimension, peut porter un creuset de 10 à 15 centimètres cubes à peu près à la température d'un essai de fer. On y fond facilement un fil de platine de $\frac{1}{2}$ millimètre de diamètre, qui sert de triangle, si l'on oublie de le charger de son creuset. Les feldspaths, l'albite sont fondus et deviennent très-liquides. L'émeraude elle-même fond dans les parties inférieures d'un petit creuset de platine. On conçoit pourquoi je n'ai pas essayé de déterminer la chaleur maximum produite par cette lampe, en y fondant divers métaux ou alliages. Ils auraient attaqué le creuset de platine dans lequel on aurait tenté l'expérience.

Le combustible que j'emploie de préférence est l'essence de térébenthine. On réussit aussi bien avec des huiles de schiste ayant à peu près le point d'ébullition de l'essence. Mais je n'en ai pas fait encore beaucoup usage. Je préfère donc l'essence de térébenthine du commerce; c'est sa vapeur que je dois brûler, et en la produisant à la plus basse température possible : la tension de l'essence étant très-forte à 100 degrés, il suffira de transporter cette vapeur, au moyen d'un courant de gaz, jusqu'au point où sa combustion doit s'effectuer pour réaliser les conditions exigées pour développer une forte chaleur. C'est en voyant fonctionner une espèce d'éolipyle qu'a construite M. Desbassayns de Richemont pour le travail des bijoutiers que j'ai essayé le système de lampe que je vais décrire et qui sert depuis quatre ans à mes élèves et à moi, sans avoir été la cause d'aucun accident, malgré les dures épreuves auxquelles elle a été soumise.

Fig. 1.



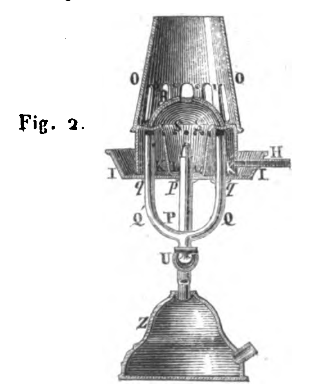
Échelle au $^1/_{5}{}^e$ d'exécution.

L'appareil se compose de trois pièces principales, *fig.* 1, un flacon à niveau constant D communiquant par un tube H avec le réservoir KK' à essence de térébenthine ou la lampe proprement dite, laquelle communique par des tubes Q et Q' à un appareil à distribution d'air Z qui alimente en même temps le chalumeau P.

1°. La figure ci-contre indique assez clairement la disposition du flacon D pour que je n'aie pas à le décrire. Seulement je conseillerai, une fois que la position du tube ED aura été déterminée d'une manière définitive, de le sceller au moyen de mastic au goulot B, de façon qu'on ne puisse plus désormais le déranger. On évitera ainsi beaucoup d'embarras, surtout si l'on confie l'instrument à des personnes peu soigneuses.

2°. La lampe proprement dite est plus compliquée, et sa construction exige quelques détails. L'espace annulaire KK' est fermé de toutes parts en haut et latéralement par une plaque épaisse en cuivre repoussé, à laquelle on fait prendre les courbures et en général la forme indiquées par la *fig.* 2 (1); en bas par une lame de cuivre II, relevée exté-

Fig. 2.



Echelle au 1/5e d'exécution.

(1) Si l'on ne parvient pas à la faire construire d'une seule pièce, on pourra la faire braser à la partie supérieure au niveau des orifices S. La soudure en *p* qui unit le chalumeau à la paroi intérieure de la lampe, doit être également à l'alliage de cuivre et de zinc, ou au moins à l'argent.

rieurement de manière à former autour de la lampe un petit godet dans lequel on versera de l'eau; la lame II est percée de trois trous qui laissent passer les deux tubes QQ' en *q*, le chalumeau P en *p*.

Le tube H perce d'abord le godet extérieur I et pénètre dans l'intérieur de la lampe par la soudure K'. La paroi intérieure LL, courbée en forme de coupe allongée, est percée en SS de trous qui ont de 3 à 4 millimètres de diamètre, et qui sont au nombre de huit.

La lampe est surmontée par une cupule libre R en cuivre qui s'appuie sur une rainure ménagée dans la partie supérieure de la lampe, et qui est ouverte à sa partie supérieure pour donner issue à la flamme et au jet de chalumeau dont le prolongement passe par le centre de cette ouverture; elle doit avoir 23 millimètres de diamètre. Enfin une cheminée un peu conique OO s'ajuste sur le tout; elle doit être à sa base très-largement découpée par les ouvertures OO pour laisser passer une très-grande quantité d'air. Cette cheminée doit avoir 75 millimètres de hauteur. C'est sur elle ou sur un support qu'on appuie un triangle de platine et le creuset qu'on veut chauffer.

L'extrémité supérieure du chalumeau P*p* doit être munie d'un ajutage mobile fixé à vis et percé d'un trou qui doit avoir 2 $\frac{1}{4}$ millimètres. On peut avoir plusieurs de ces ajutages munis de trous de diverses grandeurs suivant la capacité du creuset que l'on veut chauffer. Celui qui me sert habituellement a la dimension que je viens de donner. Il faut que l'ouverture du chalumeau soit placée au-dessous des trous SS à une distance verticale d'au moins 5 millimètres.

Les tubes Q*q* et Q'*q*, destinés à porter l'air au-dessus de la surface de l'essence de térébenthine dans la lampe, se réunissent en un seul tube, qui est muni d'un robinet U, et qui vient aboutir à un réservoir Z. Celui-ci communique avec un soufflet capable de lancer de l'air avec une pression de 7 à 8 centimètres de mercure à peu près. J'ai fait construire une petite soufflerie à pistons cylindriques du sys-

tème de M. Enfer, qui est d'un excellent emploi pour la lampe-forge et pour les lampes d'émailleur ordinaires. Toutes les pièces de cet appareil étant jointes entre elles et mises en communication avec le soufflet, voici comment on s'en sert.

La première opération, assez délicate, consiste dans l'établissement du niveau du tube ED, *fig.* 1. La partie inférieure D doit être placée à 5 millimètres exactement au-dessous du niveau des ouvertures SS, *fig.* 2. Autrement ou l'essence pourrait s'extravaser, ou bien elle pourrait s'enflammer dans l'espace annulaire KK'. Cette circonstance ne présente aucun danger, mais elle nuit à l'opération.

On ouvre le robinet G, *fig.* 1, et on le ferme dès que le niveau s'est établi dans le flacon D et dans la lampe KK'. On verse de l'eau dans le godet II, *fig.* 2, qui entoure cette lampe, et on la fait bouillir pendant quelque temps en chauffant la partie inférieure *qpq* avec une petite lampe à alcool. Alors on donne le vent au moyen du soufflet, et l'on ouvre peu à peu le robinet U; en même temps on approche des ouvertures OO la flamme de la lampe à alcool, et si l'eau du godet a été maintenue assez longtemps en ébullition, on voit se développer un jet de flamme rougeâtre et tranquille qui brûle sans *flamber* : sinon, on ferme le robinet U, et l'on continue à faire bouillir l'eau jusqu'à ce que l'essence de térébenthine de la lampe soit portée à une température de 100 degrés. Quand on a enflammé le jet, on augmente peu à peu l'ouverture du robinet U, et on fait varier la vitesse du vent fourni par le soufflet jusqu'à ce que, la lampe étant en pleine activité, on ait déterminé convenablement les conditions qui sont nécessaires à la production de la plus haute température possible. Quelques instants après avoir allumé la lampe, on ouvre le robinet G, *fig.* 1. On n'a plus qu'à faire mouvoir la pédale du soufflet; la lampe continue à marcher, la chaleur qu'elle développe suffisant à l'échauffement de l'essence. Pour éteindre la lampe, il suffit de fermer le robinet U, et ensuite le robinet G.

Voici comment fonctionne ce petit appareil. L'essence de térébenthine, contenue dans le réservoir KK', *fig.* 2, est portée à 100 degrés par l'eau bouillante qui l'entoure en II. L'air provenant du soufflet, et passant par le robinet U, vient lécher la surface de l'essence, en emporte en vapeur une grande quantité, s'échappe sans brûler par les trous SS, et s'enflamme seulement au contact de l'air qui sort de l'extrémité supérieure du chalumeau.

La tension de l'essence à 100 degrés est déjà tellement forte, que l'air saturé de cette vapeur ne peut s'enflammer qu'au contact d'une nouvelle quantité d'oxygène. Lorsque la température est trop basse, l'essence prend feu dans l'espace KK', sous l'influence de l'air qu'y envoie le soufflet, et peut même produire de petites explosions, qui s'entendent à peine, et ne présentent jamais aucun danger. Il faut alors chauffer l'eau du godet II jusqu'à ce que la flamme ne se produise qu'à partir des trous SS, ce qu'on juge de suite aux caractères indiqués plus haut. A partir de ce moment, la chaleur nécessaire à la production de la vapeur d'essence est donnée par la lampe elle-même, et l'eau du godet I sert désormais à empêcher une trop grande augmentation de température : il faut donc entretenir le godet plein d'eau, en remplaçant celle-ci au fur et à mesure qu'elle s'évapore, ce qui n'a lieu que très-lentement.

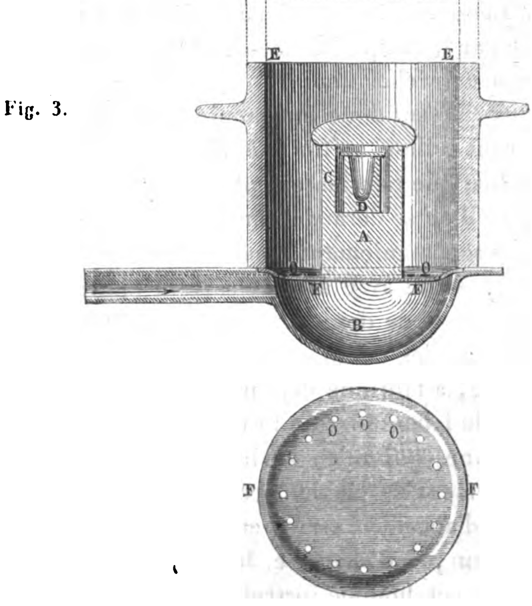
Cet appareil ne se dérange jamais ; il ne présente aucun danger dans son maniement, mais à la condition expresse qu'il sera construit avec soin et suivant toutes les indications que je viens de donner. Un très-habile constructeur que connaissent les chimistes et les physiciens de Paris, M. Wiessnegg, a fabriqué déjà un certain nombre de ces lampes pour le laboratoire de l'École Normale et pour plusieurs personnes qui m'en avaient demandé : il a modifié très-heureusement les parties accessoires de l'appareil que j'avais faites d'abord en verre, et leur a donné une forme commode et un peu d'élégance. Je suis très-heureux de pouvoir nommer cet homme instruit et modeste, qui m'a été

fort utile pour la construction de l'instrument que je viens de décrire.

§ II. — *Forge à haute température.*

J'ai dit déjà que le principe sur lequel repose la production des hautes températures au moyen du charbon, consiste dans la multiplication des surfaces du combustible. Il faut en même temps que l'appareil ou la forge dans laquelle doit se faire la combustion soit convenablement approprié à ce combustible et à la forme des vases qu'on doit y placer. En effet, dans la plupart des opérations métallurgiques ou de laboratoire, où l'on ne chauffe pas à la flamme, tout est disposé pour que la chaleur se répartisse sur une assez grande hauteur, par rapport à la largeur du foyer. Dans les expériences que je vais rapporter, tout est disposé pour chauffer sur une très-grande largeur et sur une très-faible hauteur, de manière que mes creusets de grande capacité sont beaucoup plus larges que hauts, *fig.* 3.

Fig. 3.



Échelle au 1/5e d'exécution.

Un bon soufflet de forge est mis en communication par sa buse avec une cavité hémisphérique B, sur laquelle repose un cercle en fonte F, percé d'ouvertures OOO, ayant environ 10 millimètres de diamètre. Un cylindre en terre cuite E, ayant 18 centimètres de diamètre, de même largeur que le cercle F, complète l'appareil. On peut le surmonter d'un dôme pour éviter la déperdition du charbon menu lancé hors de l'appareil par le vent du soufflet (1).

Je me sers pour combustible des charbons menus qui tombent dans le cendrier de mon alambic, ou sous la grille du calorifère de l'École Normale, qui sont chauffés avec de la houille sèche de Charleroi. Ce sont de gros et petits morceaux de charbon mélangés de cendres qu'on sépare au moyen d'un toile métallique ayant des mailles carrées de 2 millimètres de côté. Tout ce qui passe au travers du crible est rejeté. Ce qui reste au-dessus est séparé d'abord du mâchefer qu'on trie à la main, et des gros morceaux de charbon qu'on écrase pour les faire repasser au crible. Les parcelles de charbon doivent varier entre la grosseur d'un petit pois et celle d'une noisette. Le coke du gaz mis en morceaux ne donne pas avec la même facilité une température aussi élevée que ces escarbilles, qui sont pourtant salies par les scories échappées au triage.

Le creuset étant mis en place dans l'espace cylindrique E, on l'entoure de charbon de bois enflammé, et l'on ajoute, sur une hauteur de 5 à 6 centimètres, des morceaux de coke de la grosseur d'une noix, puis, par-dessus, on charge

---

(1) Toute espèce de foyer cylindrique serait également bonne. Je me sers assez souvent d'un petit fourneau ordinaire à grille de fonte muni de deux laboratoires. On fait arriver le vent par la porte du cendrier au moyen de la buse d'un soufflet que l'on assujettit contre les parois du fourneau avec de petits morceaux de creusets, reliés par un mortier de terre à poêle ou de plâtre. La grille est protégée contre l'oxydation, par le refroidissement que produit le vent du soufflet ; on fera bien de mettre en-avant de la buse un fragment de brique qui fait office de papillon pour disperser l'air dans toutes les directions.

des escarbilles. On donne le vent d'abord lentement. On fait de temps en temps, avec un ringard droit, tomber le charbon qui, jusqu'à ce qu'on veuille mettre fin à l'expérience, doit remplir la totalité de l'espace cylindrique E. Alors on ne cesse de souffler que tout le charbon ne soit brûlé, ce qui facilite le déchargement du fourneau. Pendant tout le temps que dure l'expérience, les charbons qui sont à la partie supérieure du fourneau restent froids, et si l'on plonge un ringard dans la masse en combustion, on peut juger que le maximum de température ne règne que sur une hauteur de 7 à 8 centimètres au plus qui commencent à 2 ou 3 centimètres au-dessus de la plaque F. On s'en aperçoit également en perçant, à diverses hauteurs, la paroi du fourneau. C'est alors, surtout quand il fait sombre, que la couleur bleue se manifeste visiblement et caractérise bien ces hautes températures, du moins lorsqu'elles sont produites par le charbon.

Au-dessus de cette zone de température élevée, la chaleur baisse avec une excessive rapidité, et ce refroidissement est dû à la transformation de l'acide carbonique en oxyde de carbone. Ce gaz vient brûler à l'air avec une flamme assez longue pour atteindre dans mes appareils jusqu'à une hauteur de 2 mètres.

§ III. — *Vases.*

A ces températures élevées, à la température bleue, si l'on veut adopter cette expression, les meilleurs creusets de terre deviennent liquides comme le verre. Cela tient surtout à la nature des impuretés qui accompagnent l'argile; car les silicates d'alumine, surtout lorsque l'alumine domine, ne fondent pas facilement. Ainsi, le résidu de la calcination d'une topaze que j'avais essayé de fondre dans une double enveloppe de chaux et de platine est resté inaltéré sur le petit culot de platine fondu auquel s'était réduit mon creuset, et qui le séparait de la chaux. La plupart

du temps, les argiles sont accompagnées d'une assez grande quantité de matières étrangères pour devenir fusibles à ces hautes températures. La porcelaine s'y réduit en émail parfaitement fondu.

Les vases dont je me sers sont de trois sortes :

1°. Les creusets en chaux vive. Ce sont tout simplement des morceaux de chaux bien cuite et légèrement hydraulique A, *fig.* 3, que je taille, avec une scie ou un couteau, en forme de prisme droit à base carrée, de 8 à 10 centimètres de côté, sur une hauteur de 12 à 15 centimètres. On arrondit grossièrement les arêtes de ce prisme, et, avec une mèche, on y fait un trou C d'une grandeur variable. Souvent, pour les expériences qui n'exigent pas une température très-forte, je mets dans ce premier creuset un second D que je façonne au tour ou à la main avec de la chaux choisie (elle se taille si facilement, que ces vases sont faits en un instant et coûtent moins qu'un creuset de terre ordinaire). Ces deux creusets concentriques ont chacun leur couvercle, qui est également en chaux, et la base du creuset intérieur doit être de 5 à 6 centimètres au-dessus de la base du creuset extérieur. On met le système sur la forge sans fromage. Lorsque la matière à chauffer est très-réfractaire, on n'emploie qu'un creuset, qui est le creuset extérieur, qu'on perce avec une mèche pour y faire un trou de 2 à 3 centimètres de diamètre au plus, de façon que les parois du creuset restent avec une épaisseur de 3 à 4 centimètres à peu près. La base de ce creuset doit être également à 5 ou 6 centimètres au-dessous de la partie inférieure de cette cavité.

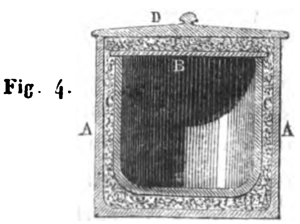
Quand on veut chauffer un creuset de chaux, on l'introduit dans le fourneau (on doit laisser un espace de 5 à 6 centimètres environ entre les parois du creuset et les parois du fourneau), et on l'entoure de charbon de bois bien rouge et bien dénué d'eau, en mettant ces charbons peu à peu, et finissant enfin par couvrir le creuset. On donne le vent avec ménagements, afin de ne porter que

très-lentement son creuset au rouge; et avant de mettre les escarbilles dans le fourneau, on doit écarter les charbons et s'assurer que le creuset de chaux n'est pas fendu. A partir de ce moment on peut pousser le feu.

2°. J'ai constaté qu'une des meilleures matières à employer pour certaines expériences, c'était le charbon. Je fais façonner des creusets et des tubes au tour, en prenant du charbon de cornues, qui est très-dur et très-résistant aux outils, mais qui fait un vase d'une solidité à toute épreuve. Les creusets doivent être parfaitement cylindriques et n'avoir jamais qu'un décimètre de hauteur, y compris l'épaisseur du fond, quelle que soit leur largeur. On comprendra facilement cette nécessité, si l'on se souvient que la zone de température maximum a à peine 8 centimètres de hauteur dans mes appareils.

Quand on a besoin de purifier ces vases, on les introduit, avec leurs couvercles, dans un creuset de terre ordinaire, percé à son fond d'une ouverture qui laisse passer un tube de porcelaine bien luté et joint au creuset avec de la terre à poêle détrempée et mêlée de bourre de vache. On chauffe au rouge vif le creuset de terre muni de son couvercle, et on y fait passer un courant de chlore. Le gaz dépouille le charbon du soufre, du fer, de la silice, de l'alumine qu'il contient, et l'on a une matière parfaitement pure, au moins sous une certaine épaisseur. Le charbon perd souvent une partie notable de son poids pendant cette opération; mais il conserve sa solidité. Pour chauffer ces creusets, on les introduit dans un creuset de chaux qui leur sert d'enveloppe, *fig.* 4, ou bien encore on les fait entrer dans une

Fig. 4.



Échelle au 1/5e d'exécut.

sorte de creusets en terre cylindriques A, que les potiers nomment *boîtes*, en garnissant l'espace d'un centimètre au moins qu'on ménage entre la *boîte* et le creuset, avec de l'alumine préalablement calcinée au blanc C. Le charbon se trouve ainsi noyé dans une enveloppe infusible que l'on termine en haut d'abord par le couvercle de charbon du creuset intérieur B, ensuite par de l'alumine fortement tassée, enfin par un couvercle en argile ordinaire D. On pose le tout sur un fromage en terre. Au feu, l'enveloppe extérieure fondra entièrement, mais le charbon restera protégé par l'alumine que les scories n'attaquent presque pas.

Les tubes en charbon se façonnent de la même manière que les creusets, et se protégent contre l'action du feu par le même système d'enveloppes d'alumine et de terre réfractaire que je viens de décrire et que chacun pourra, d'ailleurs, j'en suis sûr, faire exécuter sans autres détails que ceux que je viens de donner à propos des creusets de charbon. La forme du fourneau de forge doit être également modifiée. Mais comme une occasion prochaine se présentera de donner au sujet de cet appareil des développements dans ce recueil même, je ne ferai qu'indiquer ici la possibilité d'effectuer dans des tubes des opérations à très-haute température.

3°. Creusets d'alumine. Pour faire des creusets d'alumine, il faut composer les pâtes avec une matière plastique et un ciment.

La matière plastique peut être de l'alumine gélatineuse; mais ses grumeaux se divisent si difficilement sous l'action du pilon, que je préfère de beaucoup l'alumine provenant de la calcination de l'alun ammoniacal, pourvu que l'opération s'effectue à une basse température. L'alumine convenablement préparée forme pâte avec l'eau, et présente toutes les qualités d'une matière éminemment plastique. En revanche, elle éprouve par la dessiccation et la cuisson un retrait considérable qui empêche de l'employer seule.

Le ciment ou matière dégraissante peut être de l'alumine pure, mais chauffée longtemps à une température très-élevée, au blanc bien caractérisé; elle est rude au toucher et d'une dureté extrême; elle ne fait plus pâte avec l'eau, mais elle ne change pas de volume à la cuisson.

Je me sers aussi comme ciment d'un mélange intime de parties égales d'alumine et de marbre pulvérisés. On les chauffe à la plus haute température que peut donner un bon fourneau à vent. La matière est souvent sous forme d'une scorie translucide et semblable à de l'empois séché, et on y trouve de petites géodes pleines de cristaux qui sont toujours arrondis sur les arêtes et les sommets. Ce doit être un spinelle à base de chaux, $Al^2O^3 CaO$; du moins les proportions du mélange doivent le faire croire. J'examinerai plus tard cette matière curieuse. Quoi qu'il en soit, on la retire du creuset, on la pulvérise finement: c'est là un ciment excellent pour les creusets qui ne sont pas destinés à supporter les plus hautes températures, parce qu'il communique à la pâte cuite une dureté bien plus grande que celle de la porcelaine et même un peu de translucidité. On peut encore ajouter à la pâte un peu de fluorure de calcium, qui lui donne de la fusibilité.

Quelquefois l'union de l'alumine et de la chaux n'est pas parfaite, on peut encore employer la matière telle qu'on l'obtient et qui a reçu un coup de feu insuffisant. L'aluminate de chaux n'a pas fondu, mais les matières sont combinées de façon à faire prise avec l'eau, comme une sorte de ciment. En le mélangeant avec deux fois son poids d'alumine bien cuite, on façonne des vases bruts qui deviennent bientôt très-durs à l'air et peuvent supporter sans se fendre la dessiccation, le travail et l'action du feu.

Quand on a de l'alumine plastique, de l'alumine cuite et de l'aluminate de chaux, on les mélange de manière à avoir une pâte un peu plastique, juste assez pour pouvoir être travaillée. Si l'on prend parties égales de ces trois

matières, on peut en faire des creusets qui se ramolliraient un peu à la température de fusion du platine, mais qui présentent, après une forte cuisson, une solidité remarquable. Pour les très-hautes températures, on ajoute moins d'aluminate; mais il est bon qu'il y ait toujours dans la pâte de 5 à 10 pour 100 de chaux.

Si la chaux gêne par sa réaction alcaline, on peut fabriquer des creusets d'alumine pure en mêlant de l'alumine calcinée au blanc avec l'alumine plastique ou faiblement calcinée, en mettant de celle-ci juste ce qu'il faut pour que la pâte puisse se travailler.

De quelque manière qu'on les fasse, ces creusets une fois cuits résistent à toutes les épreuves: l'action de la chaleur, le refroidissement brusque, presque toutes les matières qu'on peut y faire réagir, même le sodium, et par suite tous les métaux, ne peuvent les détériorer; je suis persuadé que si l'alumine était à bon marché, on pourrait l'employer dans la fabrication des creusets destinés à la fusion des métaux et même des creusets de verrerie. Peut-être aussi serait-il bon d'essayer d'augmenter la proportion d'alumine dans les pâtes réfractaires, pour lui donner de l'infusibilité et de la résistance aux matières alcalines.

Les creusets de chaux doivent être employés dans tous les cas où une substance alcaline n'est pas nuisible aux matières qu'on veut soumettre à l'action de la chaleur. On peut s'en servir à toutes les températures. Les creusets de charbon ne peuvent être employés que dans des cas fort restreints, parce qu'il n'y a qu'un petit nombre de corps dont le charbon ne modifie pas la composition ou avec lequel il ne se combine pas. Ils peuvent servir à la fusion du silicium.

Les creusets d'alumine ont sur les creusets d'argile un avantage considérable. Les métaux alcalins ne les réduisent pas comme ils réduisent toute matière siliceuse. Les métaux ordinaires empruntent un peu de silicium à l'argile par le

seul contact, il n'en est pas de même pour les creusets alumineux. Quand on ne peut employer un creuset de chaux, on peut employer presque toujours un creuset d'alumine.

Je vais donner quelques exemples de l'emploi de ces creusets pour obtenir quelques matières métalliques fondues.

Platine.

Le platine se fond dans un creuset de chaux ou tout simplement dans un prisme de chaux de 12 centimètres de hauteur, 8 à 9 centimètres de largeur à peu près, dans lequel on a fait un trou cylindrique de 1 à 2 centimètres de diamètre et de 5 à 6 centimètres de profondeur. Le platine est bien réuni en un seul culot, et lorsque la chaux est un peu trop hydraulique, le métal, par son poids, creuse dans la matière ramollie une petite cuvette dans laquelle il se loge.

Le platine fondu a des propriétés tout à fait différentes de celles qu'on attribue ordinairement à ce métal. Le platine, tel que nous l'employons, n'est autre chose qu'une éponge foulée dont les pores, quoique très-rapprochés, sont cependant faciles à démontrer. On a essayé de faire du plaqué mince en platine ordinaire; mais on y a renoncé, parce l'acide nitrique attaque le cuivre au travers des pores du platine. Les lames de platine condensent si facilement les gaz, qu'elles déterminent lentement la combinaison des gaz hydrogène et oxygène; il serait inutile de détailler ici les cas nombreux dans lesquels on peut constater la perméabilité du platine.

Pour le platine fondu, tout paraît différent. Un de nos plus habiles fabricants de bijouterie, M. Savard, a fait avec du platine fondu dans mon laboratoire une lame de plaqué très-mince sur laquelle l'action de l'acide nitrique est nulle. De plus une lame de platine fondu n'a pas déterminé d'une manière sensible la combinaison d'un mélange de

gaz oxygène et de gaz hydrogène, quoique l'expérience ait duré plusieurs heures.

Enfin le platine fondu dans la chaux est d'une malléabilité et d'une douceur parfaites, si bien que MM. Desmoutis et Chapuis, fabricants de platine, qui m'ont fait faire un creuset avec un échantillon provenant de mes essais, m'ont assuré qu'ils n'avaient jamais manié de platine plus malléable. Ces messieurs ont mis à l'Exposition des creusets en platine qu'ils ont fondu eux-mêmes par les procédés que je viens de décrire.

On ne peut réussir dans le charbon à obtenir le platine fondu et malléable. On le fond, il est vrai, très-facilement; mais on n'a en réalité qu'un alliage de charbon, de silicium et de platine; cette matière est très-cassante.

Quand on pousse la chaleur un peu au delà du point de fusion du platine, ce métal se volatilise avec une facilité remarquable. Ainsi lorsqu'on fait l'expérience au moyen de deux creusets concentriques, tous les deux hermétiquement fermés, on trouve en dehors du creuset intérieur et sur le couvercle du creuset extérieur une multitude de petits globules de platine, les uns gros comme une tête d'épingle, les autres, et ce sont les plus nombreux, visibles seulement à la loupe, comme les globules de mercure qu'on obtient dans l'analyse au chalumeau. A en juger par la perte considérable éprouvée sur le culot métallique et par la quantité innombrable de ces globules, il me paraît évident que, dans quelques-unes de mes expériences, le platine a dû bouillir pendant le peu de temps qu'a duré le maximum de la température.

Manganèse.

On prend du peroxyde de manganèse ordinaire, on le mélange avec la moitié de son poids de sel ammoniac, et on chauffe au rouge. On dissout dans l'eau, et la solution sou-

vent incolore qu'on obtient ainsi est mélangée avec un excès d'acide nitrique, amenée à sec dans une capsule de porcelaine, et le résidu est chauffé à 200 degrés environ dans un creuset de platine, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs nitreuses. Le peroxyde de manganèse ainsi reproduit est pulvérisé, mis en digestion prolongée et à chaud avec de l'acide nitrique, puis lavé; il est alors parfaitement pur. On le réduit par la chaleur à l'état d'oxyde rouge bien calciné qu'on mêle avec du charbon de sucre en quantité un peu moindre que ce qui est nécessaire à la réduction du métal. Le tout est introduit dans un petit creuset de chaux qu'on enferme dans un autre plus grand, et on chauffe avec les précautions que j'ai indiquées. On trouve le métal réuni en un seul culot et entouré d'une matière rouge-violacé cristalline, qui est peut-être un spinelle de manganèse à base de chaux, $Mn^2 O^3$, Ca O. J'ai obtenu trop peu de cette substance pour avoir pu l'examiner.

Le métal est pur : il ne peut contenir du charbon, puisqu'il a été fondu en présence d'un excès d'oxyde; il a un reflet rose comme le bismuth, et il se casse aussi facilement que ce métal, quoique étant fort dur. Sa poussière décompose l'eau à une température à peine supérieure à la température ordinaire, comme l'a déjà remarqué M. Regnault.

Chrome.

J'ai fondu dans un creuset de chaux de l'oxyde de chrome pur avec une quantité de charbon insuffisante à une réduction totale. Le métal était entouré d'oxyde et d'un chromite de chaux cristallisé en petite quantité. Il était bien fondu, mais non rassemblé en culot, quoique la chaleur employée ait été telle, qu'elle eût suffi à fondre et à volatiliser le platine. Tous mes essais me portent à penser que le chrome, bien exempt de silicium et de charbon, est plus infusible que le platine.

Une pointe de chrome coupe le verre comme le diamant

et pourrait, si le métal était moins fragile, remplacer le diamant du vitrier; il ne peut être comparé, sous le rapport de la dureté, qu'au corindon, qu'il ne raye pas, mais qui ne paraît pas le rayer non plus. Le chrome est attaqué très-facilement à la température ordinaire par l'acide chlorhydrique, à peine par l'acide sulfurique dilué, et pas du tout par l'acide nitrique, soit faible, soit concentré.

Nickel.

On dissout le nickel du commerce dans l'acide nitrique, et on évapore la solution sur un excès de métal, ce qui précipite du sesquioxyde de fer. On reprend par l'eau, on étend la solution, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré en grand excès, on filtre sans laver le précipité, et on fait bouillir pour concentrer la liqueur. On sépare le soufre, s'il s'en dépose, et lorsque le sel est concentré, on y ajoute une solution faite à chaud d'acide oxalique pur. La précipitation est complète lorsqu'on a fait bouillir pendant quelques instants. La liqueur doit être fortement acide pour que l'oxalate de nickel soit pur, et malgré cela, elle est à peine colorée en jaune verdâtre, tant cet oxalate est insoluble dans un excès d'acide. Le sel calciné à l'abri du contact de l'air et refroidi avec précaution est introduit dans un double creuset de chaux et fondu comme le manganèse.

Le nickel se réunit en un seul culot bien homogène, qui se forge avec une facilité remarquable et sans s'oxyder sensiblement. Sa battiture est vert foncé. Il est d'une ductilité presque sans limite, et on en peut faire des fils aussi fins que l'on veut. Ce qui distingue cette matière, c'est qu'elle est plus tenace que le fer. D'après des expériences qu'a faites M. Wertheim avec son appareil et au moyen de fils préparés par cette méthode, un fil de fer exigeant 60 kilogrammes pour se rompre, un fil de nickel de même diamètre en exige 90, ce qui donne une idée très-nette du rapport entre la ténacité de ces deux métaux.

Les propriétés chimiques du nickel sont bien connues. Je rappellerai seulement ce que j'ai dit dans un précédent Mémoire auquel je renvoie (1), que le nickel est, comme le fer, passif devant l'acide nitrique concentré.

Voici l'analyse du nickel que j'ai obtenu :

Silicium	0,3
Cuivre	0,1
Nickel	99,6
	100,0

Il donne 262 pour 100 de sulfate de nickel jaune et anhydre, ce qui confirme, à très-peu près, l'équivalent de Berzélius.

Cobalt.

On prépare avec l'oxyde de cobalt du commerce et par les mêmes moyens que pour le nickel, du cobalt pur et fondu. Les propriétés physiques et chimiques de ces deux métaux sont presque identiques.

Le cobalt est aussi ductile que le nickel, mais il est encore plus tenace, si bien que sous ce rapport il est supérieur à tous ceux que nous connaissons jusqu'ici. Nous savons que deux fils de même diamètre, l'un en fer, l'autre en nickel, exigent, le premier 60 kilogrammes, le second 90 kilogrammes pour se rompre. Un fil de cobalt en exige 115 d'après l'expérience de M. Wertheim. Sa ténacité est donc presque double de celle du fer.

Ce cobalt était pur et ne pouvait contenir que les quantités de nickel que l'analyse est impuissante à y déceler.

Silice.

Le corps le plus réfractaire que j'aie réussi à fondre, c'est la silice. J'ai fondu une trentaine de grammes (2) de sable quart-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, tome XLIII, page 5.

(2) Cette matière ressemble tout à fait à celle que M. Gaudin obtient en soumettant le quartz et le grès purifié à l'action de son puissant chalumeau.



zeux bien purifié dans un ancien creuset de graphite presque pur. Le quartz, enfermé dans un creuset en charbon, enveloppé lui-même d'un creuset de chaux, a été également fondu. Mais la matière n'était pas arrivée à l'état de liquidité parfaite, et la chaleur n'avait pas traversé assez facilement la double enveloppe. La fusion de la silice est donc une limite qu'avec mes procédés on peut atteindre difficilement, mais que je n'ai pu dépasser.

SUR LA CONGÉLATION DE LA VAPEUR VÉSICULAIRE ET SUR LES FLÈCHES GLACIALES;

PAR M. J. FOURNET,
Professeur à la Faculté des Sciences de Lyon.

EXTRAIT D'UNE LEÇON SUR LA GÉOGRAPHIE PHYSIQUE DU BASSIN DU RHÔNE.

En 1783, Saussure attribuait à la vapeur vésiculaire une certaine force de résistance contre le froid. En effet, si celle dont l'accumulation constitue nos brouillards hyémaux était congelable à zéro, sa structure serait aussitôt détruite par la cristallisation. Au lieu de demeurer flottante, elle pourrait se précipiter, puisque l'arrangement moléculaire qui paraît favoriser sa suspension se trouverait modifié, et dans cette hypothèse, à chaque gelée, un soleil brillant remplacerait les brumeuses journées de la saison.

Les phénomènes ne se passant pas ainsi, on est conduit à admettre qu'à l'instar de l'eau agglomérée en masse, les vésicules sont susceptibles de surfusion; j'ajouterai encore que, même à priori, on est droit d'accorder à ces dernières une très-grande énergie de persistance à l'état liquide. Du moins les fines grenailles du soufre, du phosphore et même de l'argent fondus semblent jouir à cet égard d'une inertie moléculaire vraiment remarquable.

Également, divers liquides, l'eau, l'alun de chrome, etc., divisés dans les tubes capillaires, résistent fortement à la gelée, et jusqu'à preuve du contraire, on pourra attribuer la même faculté aux globules des nuages.

Quelle que soit la limite conjecturale à laquelle on veuille s'arrêter à cet égard, il est certain que l'eau maintenue dans un endroit tranquille se laisse refroidir jusqu'à — 12 et — 14 degrés sans qu'elle se solidifie, et l'on peut alors imprimer à sa masse divers mouvements d'ensemble, sans déterminer sa transformation en glace. Mais si, dans ces conditions de très-basse température, il y tombe la moindre parcelle de neige, si l'on y introduit un très-menu glaçon, s'il survient une vibration capable de mettre en branle les molécules, la prise a lieu, et l'on a le singulier spectacle de la conversion d'un fluide en un corps dur, effectuée avec l'instantanéité de la déflagration d'un monceau de poudre. Conformément à ces indications, on peut encore supposer que les vésicules des brouillards doivent se prêter à des mouvements de translation sous l'influence des courants d'air sans passer à l'état de neige. Enfin il est permis de conjecturer qu'il faut au moins 12 à 14 degrés audessous de zéro pour déterminer leur changement d'état, à moins que l'une ou l'autre des causes de condensation susmentionnées ne vienne interposer son influence.

Voilà ce qu'indique l'observation des faits relatifs à l'eau réunie en parties plus ou moins volumineuses; mais il s'agissait de constater l'exactitude de ces déductions, et les expériences à cet égard ne sont pas faciles à faire dans nos climats, car les brouillards sont très-souvent dissipés par les vents qui surviennent avec les grands abaissements de la température. D'ailleurs le relevé suivant de mes observations faites à Lyon pendant les quatorze hivers écoulés, depuis novembre 1841 jusqu'à février 1855, ne laissera aucun doute au sujet de la rareté des occasions propices pour ce genre d'observations.

HIVER.	DATE.	MINIMUM.	9 H. MATIN.	ÉTAT DU BROUILLARD A 9 HEURES DU MATIN.
1844 à 1845	13 janvier	— 7°,5	"	Assez dense.
	14 janvier	— 7,5	"	Assez dense.
1845 à 1846	8 janvier	— 7,0	— 6,0	Assez dense.
1846 à 1847	14 décembre	— 9,0	— 6,8	Assez dense.
	15 décembre	— 7,2	— 5,0	Peu dense.
	16 décembre	— 8,0	— 4,3	Assez dense.
	19 décembre	— 12,0	— 10,8	Pou dense; l'humidité des appartements forme des fougères contre les fenêtres.
	13 février	— 9,5	— 8,8	Dense.
	14 février	— 8,5	— 5,0	Peu dense.
1849 à 1850	4 janvier	— 15,4	— 10,0	Dense, stratus et petite chute de neige ordinaire.
	7 janvier	— 9,9	— 7,8	Peu dense.
	12 janvier	— 12,8	— 11,4	Peu dense; stratus: neige radiée comme la pyrite.
1851 à 1852	31 décembre	— 7,0	— 4,0	Peu dense.
1852 à 1853	31 décembre	— 8,0	— 3,5	Peu dense.
1853 à 1854	1 janvier	— 8,0	— 2,3	Peu dense.
	2 janvier	— 8,0	— 5,0	Dense.
1854 à 1855	29 janvier	— 8,6	— 6,0	Assez dense.

Dans aucun de ces cas le brouillard n'a montré les indices palpables de la congélation, bien que sur les corps solides il ait formé des givres, et qu'il ait même déposé une sorte de verglas sur le thermomètre à des températures bien moindres. Ainsi l'instrument était encroûté aux dates et dans les conditions suivantes :

HIVER.	DATE.	MINIMA.	9 H. MATIN.	ÉTAT DU BROUILLARD.
1846	11 janvier.......	— 4°,8	— 4°,0	Excessif.
1850	5 décembre.....	— 4,9	— 4,0	Dense.
1854	14 décembre. ...	— 2,3	— 1,4	Dense.
	17 décembre.....	— 3,8	— 3,0	Assez dense.

Et le résultat du 19 décembre 1846 prouve qu'il en eût été de même si l'humidité de l'extérieur s'était trouvée plus abondante. Cependant les froids de — 15°,4 et de — 12°,8 des 4 et 12 janvier 1850 ayant été accompagnés de neige, auraient pu fournir le point de la congélation de la brume à l'air libre; mais la présence des stratus supérieurs, desquels les cristallisations ont pu provenir, obligent à rester dans le doute.

En présence de ces difficultés, on conçoit que les régions boréales se prêteraient infiniment mieux que les nôtres aux recherches en question. En effet, les navigateurs Martens, Ellis, Middleton, Scoresby et autres, qui ont fréquenté les diverses parties des mers polaires, telles que la baie d'Hudson, les côtes du Groënland, du Spitzberg, de la Nouvelle-Zemble, rapportent qu'au printemps et en automne l'air est rarement serein, étant presque continuellement rempli de brouillards froids et humides. Mais en hiver, pendant les moments de grande gelée, il se forme habituellement une vapeur fort épaisse, ou une sorte de fumée sortant de la mer et qui se convertit avec rapidité en une infinité de petites aiguilles très-fines, quoique visibles à l'œil nu, parce

qu'elles brillent en tombant. Leur transparence est parfaite et elles vont s'accrocher à tous les corps vers lesquels le vent les pousse. Là elles forment quelquefois une croûte de plus de 3 centimètres d'épaisseur et hérissée de longues fibres dont la pointe est tournée du côté du vent. Dans d'autres cas, on les voit se fixer les unes aux autres, en donnant naissance à des trames semblables aux toiles d'araignées.

Les marins qui se livrent à la pêche de la baleine dans les parages du Spitzberg ont encore remarqué que ces paillettes sont souvent assez abondantes pour qu'en retombant sur la mer, elles la recouvrent comme d'une poussière, et dans cette petite neige on voit quelquefois un arc coloré offrant une certaine ressemblance avec l'arc-en-ciel.

Cette vapeur est désignée sous le nom anglais de *frost-rime*, que M. Arago cherche à interpréter par les mots *fumée gelée*. D'autres se servent du terme *frost-smoke*, que l'on traduit en disant une *fumée de gelée* ou une *fumée glaciale*; mais l'on pourrait rendre la version plus exacte par les expressions de *vapeur*, de *brume*, ou de *brouillard gelé*.

Dans ces mêmes contrées, les rivières présentent des phénomènes analogues à ceux qui sont produits par la mer. D'après Ellis, au début de l'hiver, celle du Port-Nelson étant encore liquide dans sa principale branche se trouvait balayée par un vent du nord qui, se dirigeant sur son habitation, amenait continuellement des nuées entières de ces particules. Elles ne cessèrent de se montrer qu'à dater du moment où le courant fut complétement couvert de glaces.

D'un autre côté je ferai remarquer que le frost-smoke peut se former indépendamment de la vapeur émanée du sein des nappes d'eau. En effet, les académiciens français qui allèrent à Tornéa pour mesurer un arc du méridien, y trouvèrent, en janvier 1737, un froid tel, que le mercure

gelait dans les thermomètres, et l'air respiré déchirait pour ainsi dire la poitrine au moment où l'on sortait des chambres chaudes. Alors aussi, en ouvrant la porte, l'atmosphère extérieure entrant avec une certaine rapidité se mélangeait avec celle de l'appartement, et les vapeurs s'y convertissaient instantanément en une sorte de neige qui flottait en gros tourbillons blancs.

Enfin la tension de la glace est bien connue. Il résulte des expériences faites en 1709, à Montpellier, par Gauteron, que son évaporation s'éleva une fois jusqu'au quart du poids de la masse en vingt-quatre heures. En 1716, où il y eut des journées d'un froid aussi excessif que dans l'hiver de 1709, Mairan a trouvé sur des fragments exposés au vent du nord un déchet de plus de $\frac{1}{5}$ dans le même temps. Il n'est d'ailleurs pas nécessaire d'être très-versé dans les connaissances chimiques pour savoir que cette propriété de passer de l'état solide à l'état gazeux, sans subir la fusion, lui est commune avec l'arsenic, le phosphore, l'iode, le sulfhydrate d'ammoniaque, l'iodhydrate d'hydrogène phosphoré, le carbure d'hydrogène de Faraday, le camphre, divers éthers solides, etc. Eh bien, d'après l'abbé Chappe, qui parcourait la Sibérie au commencement d'avril 1761, une neige semblable à une poudre très-fine paraît se former aux dépens des vapeurs qui s'élèvent de la terre complétement couverte de son tapis blanc de la saison; le froid les condense immédiatement et le vent les rabat sur le sol avant qu'elles aient eu le temps de s'agréger en flocons. Ordinairement le soleil brille pendant que cette neige tombe, de façon qu'elle répand un éclat singulier et bien fait pour la rendre éminemment fatigante et nuisible aux organes de la vue.

Près des côtes de la Nouvelle-Écosse, l'île Royale ou du Cap-Breton présente encore le phénomène sous une autre forme. Cette île est située à peu près à la latitude de la Ro-

chelle ou de Lyon ; mais sa position thermique est très-différente, car elle se trouve sur l'isochimène de l'Islande. Le port de Louisbourg est donc fermé par les glaces près de la moitié de l'année; les tempêtes ainsi que les sombres nuages en rendent le séjour désagréable. Enfin dans l'arrière-saison, des brouillards, que l'on voit arriver de loin, interrompent souvent les belles journées en couvrant rapidement toute la contrée de leurs épaisses couches. Qu'il survienne alors quelque vent septentrional, et l'on verra ces brumes, déjà si opaques, augmenter en densité, se congeler en forme d'une sorte de neige aussi subtile que les précédentes, mais dont la chute est de courte durée. Emportée horizontalement, elle s'amoncelle près des obstacles, et en rase campagne elle permet à peine au voyageur de se conduire, parce que, blessant les yeux, il n'est guère possible de les ouvrir pour distinguer les objets qui peuvent servir de point de mire.

Au surplus, pour faire ressortir de la manière la plus complète l'énergie avec laquelle s'effectuent les précipitations de ces vapeurs diverses, il suffira de se rappeler que, pendant son séjour d'hiver au Port-Bowen, Parry put voir, à plusieurs reprises, par des temps très-clairs, ces petits cristaux tomber comme une poussière tellement abondante, que l'épaisseur de la couche, là où elle n'était pas accumulée par les vents, s'élevait à 10 ou 15 centimètres. Il est vrai que l'état de division extrême de ces matières fait qu'elles foisonnent beaucoup, et qu'en conséquence un volume considérable ne produit que peu d'eau. On a reconnu qu'elles peuvent se réduire par la fonte à la vingt-quatrième et même à la quarante-cinquième partie de leur volume, d'où il suit que les nappes de $0^m,15$ du Port-Bowen se trouveraient représentées par $0^m,006$ et $0^m,003$ d'eau qui correspondent à des pluies de vingt-quatre heures très-modérées.

En définitive, on aura remarqué que dans ces régions la rigueur du climat arrête souvent les vapeurs dans les par-

ties inférieures de l'atmosphère, de façon que l'on pourrait y suivre les diverses phases de leur cristallisation. Cependant ces détails, sans doute fort intéressants, n'auraient pas présenté le degré de précision nécessaire pour permettre de résoudre la question en litige, sans une observation capitale de Bedemar qui, en Norwége, à Roraas, par un très-beau soleil et à la température de — 15 degrés, vit également ces sortes de congélations se former et tomber continuellement de manière à constituer sur le sol un amoncellement notable. « D'ailleurs, dit-il, souvent ces chutes surviennent pendant les temps de brumes. »

Voilà donc un point de départ convenablement arrêté et qui nous permettra de revenir dans nos climats, bien que dans son Rapport sur le *Tableau des régions arctiques* par Scoresby, M. Arago ait considéré le frost-rime comme devant être distingué de la gelée blanche, qui, selon lui, n'est que de la vapeur aqueuse congelée après sa précipitation, et que de plus il l'ait déclaré inhérent à ces régions de la terre où le froid est de longue durée.

Dans tout cela il y a au moins un oubli assez remarquable de la part de cet astronome, chez lequel les observations de nos aïeux compensaient d'une manière si efficace la pénurie de ses données personnelles. En effet, le phénomène boréal n'était nullement inconnu en France où depuis longtemps les particules du frost-rime étaient désignées sous le nom de *flèches glaciales*, de *flèches de neige*, et encore sous celui de *spicula*. Je puis même rappeler à ce sujet une apparition déjà ancienne et dont j'ai été témoin à Strasbourg pendant le rigoureux hiver de 1819 à 1820. Elle se manifesta à la suite d'une de ces nuits pures et poignantes que les habitants des pays septentrionaux caractérisent sous le noms de *nuits de fer*. Pendant la matinée, un soleil presque pur brillait au travers d'une couche d'apparence vaporeuse, mais par le fait entièrement composée de ces flèches qui, dans leur mouvement de translation et malgré leur

extrême ténuité, réfléchissaient de toutes parts les rayons de l'astre. Un état de clarté atmosphérique vraiment singulier résultait des effets combinés de la lumière directe et des glissantes lueurs de la lumière répercutée; mais le spectacle le plus remarquable fut offert par la cathédrale et par sa tour. Ce monument se trouvait entièrement revêtu d'un duvet de ce brouillard gelé dont la blancheur, modifiée en raison de l'épaisseur variable de sa couche, faisait ressortir de la manière la plus suave les nombreuses statuettes et leurs niches gothiques, les colonnettes interminables comme si elles eussent été étirées à la filière, les légères découpures des trèfles et des rosaces, les clochetons festonnés et en un mot tous les vertigineux caprices de son architecture flamboyante. J'ai vu dans les illuminations des fêtes publiques cette flèche, rivale des pyramides d'Egypte, porter à 142 mètres de hauteur ses girandoles de lumière et ses torches incandescentes. Le spectacle était grandiose, admirable; mais il faut le dire, cette gigantesque lance de feu, resplendissante au milieu de la nuit, ne pouvait en aucune façon soutenir la comparaison avec la fantastique apparition de l'immense dentelle de pierre qui, tout entière poudrée par les frimas translucides, surgissait du sein de l'atmosphère micacée et vaporeuse de cette splendide matinée.

Cette vision m'avait frappé; mais il fallait trouver l'occasion de mesurer la température à laquelle le phénomène peut naître, et celle-ci s'est présentée pendant le froid intense ressenti à Lyon le 30 décembre 1853. Cette froidure nous arrivait évidemment du nord; car elle se manifesta dès le 26 décembre dans la Belgique où l'on notait les divers degrés suivants :

Namur........	— 22°,0
Tirlemont......	— 16°,3
Bruxelles.......	— 19°,4
Louvain.......	— 23°,2

14.

et cette dernière mesure fournit le point le plus bas auquel le thermomètre est descendu dans cette ville depuis que l'on y fait des observations. D'ailleurs, conformément à mes détails sur les hivers rigoureux, les vents méridionaux alternaient ici avec les vents septentrionaux en occasionnant des déviations de l'O. et du S.-O. au S.-S.-E. et au N.-N.-E.

A Lyon, les journées subséquentes des 28 et 29 décembre avaient été un peu neigeuses, et dans la journée du 30 jusque vers 9 heures, il restait un cirrho-cumulo-stratus très-mince et très-élevé. Un vent du nord faible régnait en bas; la température était descendue dans la nuit à 14°,6 au-dessous de zéro, et à 9 heures du matin l'hygromètre condenseur de M. Drian indiquait une des plus faibles doses d'humidité qui ait été notée jusqu'à présent à l'observatoire de la ville.

Cependant le ciel ne tarda pas à se débarrasser de son voile vaporeux, de façon que vers midi le soleil put émettre une lumière assez pâle. La Saône ainsi que le Rhône charriaient des glaçons, indépendamment d'une très-grande quantité de petites lamelles de glace; la température de leurs eaux était donc très-voisine de zéro, tandis qu'elles fumaient avec une certaine force. C'est alors que l'atmosphère se montrant remplie de filaments brillants pareils à ceux observés à Strasbourg, je fus frappé de l'analogie qui existait entre les effets de leur sillage obéissant à toutes les courbes des remous de l'air et certaines évolutions lumineuses dont j'ai été à plusieurs reprises le témoin dans les vallées forestières des environs de Wissembourg durant les tièdes nuits de la fin de juin. Ici elles provenaient des ébats de certaines mouches luisantes dont les essaims tourbillonnaient autour des buissons. L'œil s'égarait en suivant les sinuosités du vol de ces exigus follets balancés par la brise, éteignant et rallumant leurs filantes lueurs, simulant de temps à autre la chute des gouttelettes d'une bruine phosphorescente; et l'a-

nimation désordonnée de cette petite danse pyrique, aérienne, n'était pas sans charme au milieu du profond silence de ces solitudes.

Mais il ne s'agissait pas de s'arrêter à l'appréciation de la faible différence d'intensité des lumières respectives, ni de rester oisif entre la contemplation des tournoyantes étincelles du moment et les souvenirs des temps passés. L'occasion était trop propice pour la laisser échapper, et voici la marche du thermomètre dans cette journée.

Minimum de la nuit.	—14°,6	Nuit pure. N. fort.
9 heures du matin..	—13°,4	Stratus mince, vaporeux. Soleil pâle.
Maximum.........	—12°,0	Ciel assez pur. S.-E. faible.
3 heures du soir...	—12°,2	Ciel assez pur. E. faible. Soleil rouge et sans halo.
6 heures du soir...	—10°,0	Bouffées sud. Le ciel se voile.
Minimum.........	— 7°,0	N. faible. Ciel assez couvert. Neige dans la nuit.

On remarquera maintenant que ces températures de — 14°,6, — 13°,4 et — 12°,0 coïncident encore une fois assez exactement avec celles auxquelles une eau tranquille tend à se prendre en masse; il fallait donc conclure que les flèches glaciales de la matinée étaient le produit de la congélation des fumées de nos rivières augmentées des traces de vapeur qu'elles rencontraient dans l'air.

Ceci posé, il restait à vérifier la portée des nombres précédents à l'aide de ceux qui pouvaient provenir de quelques autres observations.

A cet égard, j'en trouve une de M. l'abbé Richard et qui remonte à l'année 1768. Cet excellent météorologiste rappelle que dans la journée du 3 janvier, il régnait en Bourgogne un vent N.-E.; la terre était couverte de neige, et toute la masse de l'air se trouvait fortement embrumée. Cependant à 9 heures du matin, le soleil se montra entouré

d'un anneau vivement coloré, rouge et vert, paraissant à peine éloigné de quatre-vingts pas et dont le limbe inférieur n'était pas à plus de 1 mètre au-dessus de la terre, en sorte que sa lumière se réfléchissait sur la neige qui la couvrait. M. l'abbé Richard tenta de s'approcher de cette apparition pour l'examiner de plus près; mais quand il fut arrivé au point où elle devait être dans tout son éclat, il ne distingua plus de couleurs, et à quatre pas au delà il se trouva dans une masse de brumes plus épaisses, renfermées entre les murs de l'enclos où il observait ces effets. Ce brouillard devenant d'ailleurs plus obscur, le météore disparut insensiblement.

Le froid était alors si violent, que toutes les vapeurs envoyées dans l'atmosphère par l'évaporation s'y congelaient aussitôt. L'air était donc rempli de dards glacés produisant une sensation d'âcreté, du moment où on les respirait en sortant de la chambre, et c'est à leur abondance que notre météorologiste attribua la splendeur extraordinaire de son cercle lumineux. Le thermomètre indiquait 14°,4 au-dessous de zéro, chiffre qui coïncide avec le résultat de mes propres observations, et si M. l'abbé Richard a pu voir un halo en Bourgogne, tandis que dans le phénomène lyonnais il me fut impossible d'en remarquer les indices, la différence ne peut tenir qu'à la quantité des lamelles réfléchissantes et à l'épaisseur de la couche qu'elles formaient au-dessus du sol. Les divers détails établissent d'ailleurs suffisamment qu'elles étaient passablement clair-semées à Lyon et très-nombreuses le 3 janvier 1768.

A titre de complément, il faut encore rappeler ici une observation faite à Yverdun, en janvier 1830, par M. Huber-Burnand. Dans cet hiver, caractérisé par ses froids intenses, ce météorologiste sut distinguer une neige à laquelle il donna le nom d'*élémentaire,* parce qu'elle était composée de particules extrêmement fines, sans cristallisation régulière, et qui tombaient comme une poudre menue, mais rare.

Il admet, en outre, qu'elle ne se formait pas loin de la superficie terrestre, toujours pendant les journées brumeuses, et si elle échappe à l'observation, c'est, dit-il, parce que sa chute a lieu le plus souvent dans la nuit. Enfin il déclare vaguement, et sans mentionner de dates précises, qu'il faut au moins des froids de — 6°,3 à — 12°,5 pour en déterminer la formation.

Vu l'incertitude de ces dernières données, il me paraît logique d'en faire abstraction, et me basant sur les résultats obtenus par MM. Richard, Bedemar et par moi, je conclus qu'il est, dès à présent, assez bien établi qu'à proximité du sol il faut un froid d'environ — 12 à — 15 degrés pour déterminer la congélation de la vapeur vésiculaire disséminée dans l'air.

Toutefois il s'agit encore de savoir si les faits sont identiques dans les hautes régions. A cet égard, une première suite d'observations démontrera que les nuées des montagnes ne sont pas plus gelées que les brouillards des plaines, quand même les températures seraient notablement inférieures à zéro.

M. l'abbé Giraud-Soulavie, passant en 1781 sur le Mézenc (alt. 1774 mètres), rencontra un nuage très-froid, très-pénétrant, pluvieux et dans lequel son thermomètre indiquait —3°,8. C'est peu, sans doute, à côté des nombres précédents; mais enfin on voit que le nuage ne contenait aucune particule glacée, car là où l'une d'elles se solidifie, les autres doivent également se solidifier. Outre cela, le seul fait du contact d'une flèche glaciale eût suffi pour convertir les gouttes pluviales en glaçons, et les météorologistes qui admettent que celles-ci grossissent en ajoutant à leur masse les vapeurs dont elles font la rencontre pendant leur descente du haut de l'atmosphère, accorderont également la possibilité d'une adjonction de ces vésicules solidifiées.

De mon côté, ayant quelquefois parcouru les montagnes

avec l'intention d'étudier les brouillards des stations élevées, il m'est arrivé d'en rencontrer qui ont offert des conditions analogues à celles du nuage de l'abbé Giraud-Soulavie. Ainsi, le 14 janvier 1855, je sortis le matin de Beaujeu pour gravir la montagne d'Avenas (alt. 850 mètres). Le sol était alors fortement gelé, et à 9 heures je pénétrais dans un cumulo-stratus vivement chassé par un vent du nord. Arrivé à 10 heures au point culminant, la tempête étant dans toute sa force et me trouvant plongé dans le plus épais de la brume, le thermomètre indiquait —3°,7. Cependant rien ne venait démontrer que cette vapeur fût congelée. Aucune paillette glaciale, aucune lamelle de neige ne tombait à terre, et si les vésicules se fixaient autour des arbres ainsi que des autres objets, de manière à les revêtir de frimas dont les formes et les dimensions étaient vraiment remarquables, je ne pouvais voir dans ces enjolivures que le résultat de la simple influence du contact des aspérités d'un corps solide sur un liquide à l'état de surfusion.

Dans une précédente occasion, le 26 décembre 1847, par des brises nord, tantôt calmes, tantôt assez fortes, les minima se maintenant, depuis deux jours, autour de — 2 degrés, un stratus uniforme très-dense voilait les cimes du Mont-d'Or lyonnais, à partir de la hauteur du village de Saint-Cyr (alt. 328 mètres). Le sol était boueux sur les bords de la Saône, demi-pâteux sur les contre-forts de Roche-Cardon et complétement gelé sur les sommités. Eh bien, à l'altitude de 612 mètres sur le dos du Mont-Toux, je me promenais au milieu d'un nuage assez opaque pour qu'il fût impossible de distinguer les objets placés à trente pas de distance. Il accumulait, comme celui d'Avenas, les givres en abondance contre les tiges des herbes et des buissons. Mais, encore une fois, dans cette atmosphère à — 3°,2, je ne sentais qu'une humidité froide et ne pouvais distinguer en l'air, non plus que sur le sol, les moindres traces d'une chute quelconque de spicules glaciaires.

Ces résultats négatifs m'obligeaient donc à chercher plus haut des températures suffisamment basses pour vaincre l'inertie moléculaire de l'eau, et à cet égard les ascensions aérostatiques pouvaient satisfaire à toutes les conditions. En effet, peu après l'invention des ballons, le 18 juin 1786, Testu, s'élançant du sol avec une température de 23 degrés, pénétra bientôt dans les vapeurs supérieures où durant toute la nuit subséquente, au bruit du tonnerre et à la lueur des éclairs, il passait alternativement d'un nuage neigeux à un nuage pluvieux, étant alors le jouet des attractions et des répulsions électriques qui s'exerçaient sur son véhicule d'une manière d'autant plus évidente qu'il était constamment éclairé par un point lumineux dans les premiers et par une aigrette dans les autres.

L'espèce de congélation flottante qu'il put observer dans l'air, constituait des lames rondes, semblables à des paillettes très-minces et, par conséquent, remarquables en ce sens qu'elles rappellent l'état des neiges élémentaires, ainsi que celui de certaines flèches glaciales. Toutefois les indications du thermomètre n'étant pas mentionnées, il faut se contenter de savoir qu'il peut se trouver aux mêmes heures, à peu près à la même hauteur, des nuages dont les uns sont humides et les autres gelés.

L'ascension aérostatique du 27 juillet 1850, exécutée par MM. Bixio et Barral, fournit des détails d'une autre nature et qui, sans avoir toute la précision désirable, sont cependant encore dignes d'attention. Le tableau suivant en contient le résumé.

HEURES.	ALTITUDES.	TEMPÉRATURES.	OBSERVATIONS DIVERSES.
h m	m	o	
4. 6	757	+ 6,0	Ciel couvert.
4.11	1483	+ 9,8	Brume légère.
4.13	2013	+ 9,0	"
4.15	2567	+ 6,0	"
4.20	3751	— 0,5	Brouillard ordinaire très-épais.
	5121	— 7,0	On entrevoit le soleil plus ou moins vaguement.
	5492	— 9,0	
4.25	5902	— 9,8	Image blanche et affaiblie du soleil; chute des aiguilles de glace.
	6330	—10,5	
"	"	—23,8	Baisse rapide de la température.
4.32	"	—35,0	Ciel couvert et trouées bleues.
4 45	6512	—35,0	
4.50	7016	—39,0	
5. 2	4502	— 9,0	Le ballon est descendu et l'on rencontre encore des aiguilles de glace.

Il résulte de ces détails que la couche nuageuse située à une distance de la terre d'environ 3750 mètres s'étendait à une hauteur plus grande que 7016 mètres de façon que son épaisseur dépassait 3266 mètres. Les glaçons ont été rencontrés à une hauteur variant de 5902 à 6330 mètres, dans une partie plus translucide du nuage où la température s'était abaissée à — 9°, 8 et à — 10°, 5. Ils avaient la forme d'aiguilles très-fines qui étaient assez abondantes pour s'accumuler dans les plis des vêtements et pour tomber avec un certain bruit sur le carnet de nos voyageurs dans les moments où le ballon s'élevait. Ces mêmes aiguilles ont été retrouvées pendant la descente au niveau de 4502 et à une température de — 9 degrés, à peu près égale à celle qui avait été trouvée pendant la montée. Mais les observateurs admettent d'abord que ces glaçons tombaient du haut du nuage pour se fondre à sa base. En outre, ils en expliquent la formation par les effets du rayonnement; car, disent-ils,

la partie supérieure du nuage envoyait sa chaleur vers les espaces célestes, et la déperdition n'était pas compensée du côté de la terre, à cause de l'épaisseur des couches vaporeuses, sous-jacentes. Ainsi donc cet exemple, qui pèche en quelque sorte par excès, vient à l'appui de notre hypothèse, et en tous cas il ne l'infirme en aucune manière.

Une dernière ascension faite à l'observatoire de Kew, en Angleterre, le 19 août 1852, fournit des données d'une plus grande importance, en ce qu'elles sont de nature à confirmer celles qui ont été fournies par les brouillards des régions basses. Dans cette aérostation on rencontra trois couches de nuages.

La première se composait de cumulus très-bas, puisqu'ils se trouvaient à la simple hauteur de 805 mètres.

Une seconde couche de cumulus était établie à la hauteur de 4000 mètres.

Enfin à une hauteur plus grande se trouvait un cirrho-cumulo-stratus, que l'on a presque touché à l'altitude de 6000 mètres. A ce terme, le plus élevé de l'ascension, la température était — 15 degrés, et l'on reconnut en même temps la présence de petites étoiles de neige.

Parmi les autres circonstances météorologiques observées dans cette journée, on peut encore mentionner un soleil voilé par le stratus supérieur, ainsi qu'un vent du sud, violent en haut comme en bas, et à la suite duquel un orage éclata dans la soirée à Londres.

En définitive, la coïncidence de cette température de — 15 degrés trouvée à la rencontre des étoiles neigeuses avec les résultats obtenus en Norwége, dans la Bourgogne ainsi que dans le Lyonnais, permet de conclure que les phénomènes sont identiques dans toute l'étendue de l'atmosphère ; et cependant je puis encore faire remarquer que l'on arrive à fixer des nombres à peu près du même ordre que les précédents en se basant sur certains phénomènes

optiques qui se manifestent surtout dans les hautes régions aériennes.

Les physiciens, et notamment M. Bravais, ont démontré que les halos et les parhélies se produisent par suite de l'action exercée sur les rayons solaires traversant des cirrhus composés de petits prismes de glace. D'un autre côté, diverses mesures font assigner à ces nuées des hauteurs d'environ 6000 à 6500 mètres. M. Bravais à même obtenu, à Lyon, des altitudes de 10000 mètres.

Ceci posé, en admettant que la température décroît de 1 degré en s'élevant de 180 mètres, on arrive à trouver que, par une chaleur de 20 degrés, au niveau de la mer, il doit régner dans la région des cirrhus les plus bas un froid de — 13 degrés. Dans le cas où la température de la surface terrestre serait égale à 0 degré, il suffirait qu'un nuage fût établi à l'altitude d'environ 2500 mètres pour que ses vésicules fussent amenées à l'état de glaçons, et cette moindre hauteur s'accorde avec la fréquence des halos aux époques hyémales, durant lesquelles les nuées sont généralement moins élevées qu'en été. En dernière analyse, tout autorise à admettre que ces froidures des parties supérieures de l'atmosphère se trouvant dans certains cas exceptionnels abaissées à la surface de nos plaines constituent autour de nous les zones où se développent les flèches glaciales.

Pour clore cette première suite de détails au sujet de la congélation des vapeurs atmosphériques, il me reste à indiquer les formes cristallines des flèches glaciales, telles qu'elles ont été constatées jusqu'à ce jour.

Dans quelques cas, elles paraissent consister en menues aiguilles hexagonales simples, ou peut-être accolées les unes aux autres, à la manière des aragonites, et telle est probablement la structure de celles qui ont été vues par MM. Bixio et Barral.

Dans d'autres circonstances, ce sont des tablettes égale-

ment à six pans, ordinairement munies de ces appendices qui constituent les étoiles de certaines neiges. Il est de fait que l'observateur de Kew a rencontré ces étoiles au moment où il se trouvait sous un nuage, et partant de là, on peut admettre que les tablettes hexagonales simples, traversant les grandes masses de vapeurs, tendent à s'accroître en se compliquant de branchages dont l'arrangement peut jeter quelque jour sur l'astérisme de divers minéraux. Au surplus, ces *étoilures*, de même qu'une foule d'autres configurations de la neige et du givre, s'expliquent facilement d'après le principe de la formation des cristaux à faces creuses, principe que j'ai suffisamment développé dans une autre occasion.

Ces paillettes sont encore affectées de quelques oblitérations. Tel est le cas des lames rondes de Testu.

Elles peuvent être enfin oblongues, barbelées et pointues, irrégularités parmi lesquelles on peut ranger les neiges élémentaires de M. Huber-Burnand. Dans ce cas, leur structure s'explique très-facilement par l'extension ou par la soudure suivant un même axe de plusieurs rudiments hexagonaux. Certaines lamelles de mica imitent assez bien ce genre d'agrégation qui, à l'égard de l'eau congelée, est dépeint d'une manière très-expressive par le nom de flèches glaciales. Au surplus, la ténuité de ces paillettes est telle, qu'il est extrêmement difficile de les recueillir, et cette difficulté est encore accrue par l'irrégularité de leur vol.

Je n'insisterai pas en ce moment sur l'importance de ces observations relativement à la formation de la neige ainsi que des pluies. Dans une autre Notice je reviendrai également sur quelques-unes des modifications que le phénomène de la surfusion des vapeurs vésiculaires est susceptible de présenter.

NOTE SUR UN NOUVEAU MODE DE FORMATION DE L'ÉTHER ORDINAIRE ET DE SES HOMOLOGUES;

PAR M. AD. WURTZ.

Dans mon Mémoire sur l'alcool butylique, j'ai indiqué le parti que l'on pouvait tirer, pour la préparation de certains éthers, de l'action des éthers iodhydriques sur les sels d'argent. Je me propose de faire connaître dans cette Note quelques faits qui montrent combien cette action est énergique et nette, et avec quelle facilité les groupes alcooliques se substituent à l'argent.

Lorsqu'on traite l'oxyde d'argent sec par une quantité équivalente d'iodure d'éthyle, ces deux corps réagissent immédiatement l'un sur l'autre. Il se forme par double décomposition de l'iodure d'argent et de l'oxyde d'éthyle. On opère dans un ballon dont on ferme le col à la lampe et que l'on plonge dans l'eau froide pour modérer la réaction; sans cette précaution elle serait tellement violente, et il en résulterait un si grand dégagement de chaleur, que le ballon ferait explosion au bout de quelques minutes. A froid, la décomposition se fait plus lentement, et au bout d'un ou deux jours il s'est formé une quantité d'éther correspondante à la quantité d'iodure d'éthyle employé. L'éther obtenu par distillation au bain-marie renferme encore une trace d'iodure qu'on enlève en faisant digérer le produit avec une petite quantité d'oxyde d'argent.

L'iodure de méthyle réagit de même avec une grande énergie sur l'oxyde d'argent sec.

J'ai constaté, en outre, qu'un mélange en proportions atomiques d'iodure d'éthyle et d'iodure de méthyle donne, en réagissant sur l'oxyde d'argent, l'éther éthylméthylique de M. Williamson. J'ai obtenu dans ces circonstances une quantité notable d'un liquide éthéré bouillant vers 11 degrés

et possédant tous les caractères de l'éther mixte $\left\{ \begin{matrix} C^2 H^3 \\ C^4 H^5 \end{matrix} \right\} O^2$.

Avec les éthers iodhydriques des alcools supérieurs, ces réactions sont moins nettes.

L'iodure d'amyle réagit encore sur l'oxyde d'argent, mais l'oxyde d'amyle n'est pas le seul produit volatil qui se forme dans cette circonstance. Au moment où il prend naissance, il paraît se dédoubler en partie en amylène et en alcool amylique, comme le fait voir l'équation suivante :

$$\underset{\text{Éther amylique.}}{(C^{10}H^{11})^2O^2} = \underset{\text{Alcool amyl.}}{\left\{ \begin{matrix} C^{10}H^{11} \\ H \end{matrix} \right\} O^2} + \underset{\text{Amylène.}}{C^{10}H^{10}}.$$

De plus, l'oxyde d'argent, dont il faut employer un léger excès, exerce, à la haute température à laquelle le produit de la réaction distille, une action réductrice sur l'éther amylique formé.

Quoi qu'il en soit, lorsqu'on soumet à la distillation fractionnée le produit liquide de cette réaction, on obtient d'abord un liquide très-volatil qui possède tous les caractères de l'amylène. Vers 130 degrés il passe un liquide qui est décomposé très-énergiquement par le potassium avec dégagement d'hydrogène. C'est de l'alcool amylique. Le thermomètre s'élève ensuite graduellement jusqu'à 175 degrés. Le liquide qui a passé entre 170 et 175 degrés a été recueilli à part et soumis à l'analyse après de nouvelles rectifications. Il possédait une odeur éthérée, suave, tout à fait différente de celle de l'alcool amylique. Sa densité à 0 degré était de 0,7994; sa densité de vapeur est de $5^{gr},535$. Elle a été déduite des données suivantes :

Excès du poids du ballon......	$0^{gr},386$
Température du bain.........	266°
Température de la balance.....	$15^{o},5$
Baromètre..................	$0^{m},7672$
Capacité du ballon...........	159^{cc}
Air restant...............	$0^{cc},3$

La densité de vapeur théorique correspondant à la formule

$$C^{20}H^{22}O^2 = 4 \text{ volumes},$$

est de 5,458.

L'analyse de ce liquide a donné les résultats que voici :

0gr,263 de matière ont donné 0,324 d'eau et 0,724 d'acide carbonique.

Ces nombres donnent, en centièmes :

	Expérience.		Théorie.
Carbone....	75,07	C^{20}......	75,94
Hydrogène..	13,67	H^{22}......	13,92
Oxygène....	»	O^2......	10,14
			100,00

Ces nombres se rapprochent assez de ceux qu'exige la formule

$$C^{20}H^{22}O^2$$

pour qu'on puisse admettre que le liquide analysé était de l'éther amylique. Il était sans doute mélangé d'une petite quantité d'un produit de décomposition, peut-être de carbonate d'amyle, dont il est très-difficile de le séparer par la distillation fractionnée lorsqu'on opère sur de petites quantités.

Les réactions que nous venons de décrire font bien ressortir la nature chimique de l'éther et de ses congénères. Ce sont bien, comme Berzelius et M. Liebig l'ont admis les premiers, des oxydes anhydres, comparables à l'oxyde d'argent. Nous savons aujourd'hui, par les belles recherches de M. Williamson, que le véritable équivalent de l'éther ordinaire est représenté par la formule

$$(C^4H^5)^2O^2.$$

Il faut donc exprimer la réaction de l'iodure d'éthyle sur l'oxyde d'argent par l'équation suivante :

$$2\,C^4H^5I + Ag^2O^2 = 2\,AgI + (C^4H^5)^2O^2.$$



Dans les équations de ce genre les termes correspondent deux à deux. A 2 équivalents d'iodure d'argent correspondent 2 équivalents d'iodure d'éthyle; à 1 équivalent d'oxyde d'éthyle doit correspondre 1 équivalent d'oxyde d'argent. Si donc l'équivalent de l'éther est exprimé par la formule

$$(C^4 H^5)^2 O^2,$$

le véritable équivalent de l'oxyde d'argent (libre) doit être exprimé par la formule

$$Ag^2 O^2.$$

Il en est de même pour tous les oxydes anhydres comparables à l'oxyde d'argent ; leur équivalent est exprimé par la formule

$$R^2 O^2.$$

ADDITION AU MÉMOIRE DE M. BOUSSINGAULT INSÉRÉ DANS LE CAHIER DE JANVIER 1856.

L'impression de mon Mémoire était terminée lorsque, dans les intéressantes recherches de M. le prince de Salm-Horstmar, j'ai trouvé la relation d'une expérience faite en 1851 qui établit que les nitrates alcalins agissent sur la végétation comme des sels ammoniacaux. Je m'empresse de réparer l'omission bien involontaire que j'ai commise en ne citant pas ces résultats dans la partie historique de mon travail.

« J'ai été frappé, dit M. le prince de Salm-Horstmar,
» de voir très-bien venir un plant d'avoine dans un sol où
» le nitrate de potasse avait été substitué au silicate de la
» même base. La plante contenait néanmoins de la silice,
» qu'elle avait probablement prise au quartz qui constituait
» le sol; car, à dessein, elle avait été arrosée le moins
» possible, avec de l'eau qu'on avait eu la précaution de

» distiller deux fois de suite, et que l'on conservait d'ail-
» leurs à l'abri de la poussière. »

On voit, en outre, dans la description de cette expérience que trois graines d'avoine plantées dans du quartz pulvérisé dénué de toutes traces de matières organiques ou ammoniacales, mais pourvu des substances minérales utiles à la végétation et d'une certaine dose de nitrate de potasse ou de nitrate de soude, ont produit des plants de 17 à 20 centimètres de hauteur, portant quinze fleurs d'où il est résulté quatre semences ayant chacune le volume et le poids des semences normales, $0^{gr},036$. Un de ces plants a pesé sec quinze à seize fois le poids de la graine.

Ces essais prouvent, ajoute M. le prince de Salm-Horstmar, que les nitrates de potasse et de soude peuvent remplacer l'ammoniaque. (B.)

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Sur l'Acide hordéique, un nouveau terme de la série des acides gras volatils; par M. Fréd. Beckmann (1).

Lorsqu'on prépare l'acide formique en distillant du blé ou de l'orge avec de l'acide sulfurique, par le procédé de M. Emmet, on obtient comme produit accessoire une petite quantité d'une matière grasse, blanche et brillante qui nage à la surface du liquide condensé dans le récipient. Cette substance se dissout dans l'alcool et dans l'éther; elle cristallise facilement; à 60 degrés elle fond et se solidifie à 55 degrés. Elle se combine facilement aux alcalis et décompose les carbonates alcalins. Elle a donné à l'analyse des

(1) *Journ. für pract. Chem.*, t. LXVI, p. 52.

nombres qui conduisent à la formule

$$C^{24}H^{24}O^4.$$

D'après cela, elle serait isomérique avec l'acide laurostéarique de M. Marsson, qui en diffère par son point de fusion situé à 42 degrés (1).

Recherches sur les combinaisons du Stibéthyle; par M. W. Merck (2).

Dans leur important Mémoire sur le stibéthyle, MM. Löwig et Schweizer ont envisagé ce radical comme bibasique; ils ont admis qu'il se combinait à 2 équivalents d'oxygène, de soufre, de chlore, de brome, d'iode. L'iodure de stibéthyle, par exemple, renfermait, d'après ces chimistes,

$$Sb(C^4H^5)^3, I^2.$$

Il résulte des recherches de M. Merck que ces conclusions ont besoin d'être modifiées : le stibéthyle ou stibtriéthyle est un radical monobasique. MM. Löwig et Schweizer ont été induits en erreur par ce fait qu'il existe des combinaisons acides du stibtriéthyle qui donnent à l'analyse des résultats très-approchés des nombres théoriques qu'exigent les formules admises par les chimistes. C'est ainsi que la combinaison qu'ils ont décrite sous le nom d'*iodure de stibéthyle* SbE^3, I^2 est en réalité un iodhydrate d'iodure SbE^3I, HI. On le voit, ces deux formules ne diffèrent que

---

(1) Quoique l'existence d'acides isomériques de la série $C^nH^nO^4$ soit un fait probable, nous ne tenons pas l'isomérie des acides laurostéarique et hordérique pour suffisamment établie. Voici, en effet, les preuves analytiques sur lesquelles ce fait repose :

	Expér. unique.	Théorie.
Carbone.........	71,31	72,00
Hydrogène.......	12,68	12,00

La détermination de l'équivalent a été faite sur 0gr,1963 de sel d'argent. On conviendra qu'il est impossible d'accepter sans réserve des conclusions déduites de pareilles analyses. (A. W.)

(2) *Journ. für pract. Chem.*, t. LXVI, p. 56.

par 1 équivalent d'hydrogène, et il est bien difficile de décider par l'analyse seule laquelle des deux doit être préférée.

Pour résoudre cette question, M. Merck a fait les expériences suivantes :

1°. Le prétendu iodure de stibéthylium a été traité par l'ammoniaque. En évaporant la liqueur, on a obtenu d'abord des cristaux octaédriques, qui renfermaient SbE^3I et qui constituaient l'iodure de stibéthylium proprement dit. Il s'est formé en outre de l'iodure d'ammonium.

2°. Le même composé a été traité par une solution éthérée de stibéthyle. Par l'évaporation de la solution, on a obtenu des octaèdres brillants de SbE^3, I, et ensuite des cristaux renfermant SbE^3, HI ou SbE^3H, I.

Ces deux expériences prouvent évidemment que le composé en question renferme SbE^3I, HI, et que le véritable iodure de stibtriéthyle ne renferme que 1 équivalent d'iode. Voici, en effet, les équations qui représentent les réactions précédentes :

$$SbE^3I, HI + AzH^3 = AzH^4I + SbE^3I,$$
$$SbE^3I, HI + SbE^3 = SbE^3H, I + SbE^3I.$$

Le composé SbE^3H, I correspond à l'iodure de stibéthylium.

D'un autre côté, lorsqu'on ajoute de l'acide iodhydrique à une solution aqueuse de l'iodure de stibtriéthyle SbE^3I, la combinaison SbE^3I, HI (iodure de stibéthyle de Löwig et Schweizer) se précipite instantanément. Cette combinaison, saturée avec l'oxyde de stibtriéthyle, reproduit immédiatement les cristaux octaédriques de l'iodure SbE^3, I.

Pour préparer l'oxyde de stibtriéthyle SbE^3O, HO, on traite la solution aqueuse de l'iodure par l'oxyde d'argent. C'est une matière incristallisable très-caustique, et qui se dissout dans l'eau avec production de chaleur. Elle précipite les solutions métalliques, comme la potasse.

Le *sulfate d'oxyde de stibtriéthyle*, SbE^3O, SO^3, peut être obtenu par double décomposition avec le sulfate d'argent et l'iodure de stibtriéthyle. Il est incristallisable et très-soluble dans l'eau.

Le *nitrate d'oxyde de stibtriéthyle*, préparé par double décomposition comme le sel précédent, et évaporé sous la machine pneumatique, se prend en une masse solide rayonnée. Il renferme SbE^3O, AzO^5. Lorsqu'on le dissout dans l'acide nitrique étendu et qu'on évapore la solution au bain-marie, il s'en sépare des gouttes huileuses qui cristallisent par le refroidissement. En redissolvant cette matière cristalline dans l'eau, et en abandonnant la solution à l'évaporation spontanée, on obtient le nitrate acide en beaux cristaux rhomboïdaux. Il renferme $SbE^3O, HO, 2AzO^5$.

Iodure de stibtriéthyle, SbE^3, I. — On obtient ce composé en dissolvant l'oxyde de stibtriéthyle dans l'acide iodhydrique, ou en décomposant par l'ammoniaque l'iodhydrate d'iodure de stibtriéthyle, SbE^3I, HI, ainsi qu'on l'a indiqué plus haut. L'iodure de stibtriéthyle possède une grande tendance à cristalliser. Il forme des octaèdres ou des tétraèdres transparents, brillants, durs, anhydres, et presque inaltérables à l'air.

Le *bromure de stibtriéthyle* peut être préparé par double décomposition entre le sulfate et le bromure de barium. Il est cristallin.

Le *chlorure de stibtriéthyle*, SbE^3Cl, a été obtenu en mélangeant des quantités équivalentes d'iodure de stibtriéthyle et de sublimé. C'est une substance très-soluble dans l'eau, qui ne cristallise que de dissolutions très-concentrées, sous la forme d'une masse solide, blanche, rayonnée, et très-déliquescente. Lorsqu'on mélange sa solution aqueuse avec de l'acide chlorhydrique, il se sépare un liquide oléagineux qui constitue le sel acide SbE^3Cl, HCl.

Une solution alcoolique d'oxyde de stibtriéthyle, saturée par l'hydrogène sulfuré et abandonnée ensuite à l'évapo-

ration spontanée laisse déposer de beaux cristaux dont les propriétés se confondent avec celles du sulfure de stibéthyle décrit par MM. Löwig et Schweizer. Ils constituent probablement le sulfhydrate de sulfure de stibtriéthyle, SbE^3S, HS.

Sur les acides gras de l'huile d'Arachide;
par MM. Gössmann et Scheven (1).

L'huile d'arachide, obtenue par l'expression des arachides grillées, est peu colorée, d'une saveur agréable, et se saponifie très-facilement. A + 3 degrés il s'en sépare une matière grasse concrète, et à — 7 degrés elle se solidifie complétement.

Cette huile ayant été saponifiée par la soude, on a décomposé le savon blanc et inodore par l'acide chlorhydrique, et on a fait digérer les acides gras obtenus avec cinq à six fois leur volume d'alcool froid. Le résidu solide convenablement exprimé s'est dissous dans vingt fois son poids d'alcool bouillant. Par le refroidissement de la solution, une matière analogue à l'acide stéarique s'est déposée en lamelles cristallines. Après plusieurs cristallisations dans l'alcool, le point de fusion de cette matière s'est élevé à 74°,5 ou 75 degrés, où il est resté stationnaire. Cette matière constitue un acide gras particulier, qu'on peut nommer *acide arachique*.

Les eaux mères de ces cristallisations ont laissé déposer un mélange d'acides gras solides, dont on a pu extraire, à l'aide d'un traitement approprié, de nouvelles quantités d'acide arachique. Cet acide cristallise en paillettes nacrées. Il fond à 75 degrés et se prend à 73°,5 en une masse cristalline rayonnée. Fort peu soluble dans l'alcool froid, il se

---

(1) Gössmann, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXXIX, p. 1; Gössmann et Scheven, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome XCIV, page 230.



dissout facilement dans l'alcool bouillant et dans l'éther. Il renferme

	Moyenne des expér.		Théorie.
Carbone	76,83	C^{40}....	76,92
Hydrogène.......	12,86	H^{40}....	12,82
		O^{4}....	10,26

Ces nombres conduisent à la formule

$$C^{40}H^{40}O^{4},$$

et ont été confirmés par l'analyse de l'éther arachique $C^4H^5O, C^{40}H^{39}O^3$. Indépendamment de cet acide, l'huile d'arachide renferme encore un autre acide gras de la série de l'acide oléique et qu'on peut isoler de la manière suivante : Les acides gras, séparés du savon de soude, sont fondus à plusieurs reprises avec de l'eau et dissous dans l'alcool. La solution est précipitée par l'acétate de magnésie et l'ammoniaque, et la liqueur filtrée est traitée par un excès d'acétate de plomb et d'ammoniaque. Il se forme un précipité qu'on recueille et qu'on épuise complétement par l'éther. La solution éthérée est décomposée par l'acide chlorhydrique étendu, filtrée à l'abri du contact de l'air et agitée avec de l'eau privée d'air. Séparée de nouveau et concentrée par la distillation, elle laisse déposer à une basse température des cristaux jaunâtres qu'on purifie en les dissolvant dans l'alcool. Ils constituent un acide gras qu'on peut nommer *acide hypogéique*.

Cet acide forme à l'état de pureté des aiguilles groupées en étoiles, très-solubles dans l'alcool et dans l'éther, fusibles de 34 à 36 degrés et rancissant facilement à l'air. Il renferme

	Moy. des anal.		Théorie.
Carbone.........	75,59	C^{32}....	75,59
Hydrogène.......	11,77	H^{30}....	11,81
		O^{4}....	12,60
			100,00

Ces nombres s'accordent très-bien avec la formule

$$C^{32}H^{30}O^{4},$$

qui a été vérifiée par l'analyse des sels de cuivre et de baryte et par celle de l'éther hypogéique, C^4H^5O, $C^{32}H^{29}O^3$. Cette dernière combinaison, préparée par l'action de l'acide chlorhydrique sur la solution alcoolique de l'acide gras, est un liquide un peu jaunâtre, plus dense que l'alcool, plus léger que l'eau, non volatil et difficilement soluble dans l'alcool.

Sur le Nitrite de Cobalt et de Potasse; par M. Stromeyer (1).

Lorsqu'on ajoute du nitrate de potasse à une solution d'un sel de cobalt, on obtient, comme on sait, un précipité jaune cristallin. Cette réaction, découverte par M. Fisher, est tellement caractéristique, qu'elle peut servir à découvrir le cobalt et même à le séparer du nickel. M. Saint-Èvre a exprimé la composition de ce sel par la formule

$$Az^2O^6KCo.$$

Il l'envisage comme un nitrite double de potasse et de cobalt $AzO^3KO + AzO^3Co$. D'après les expériences de M. Stromeyer, cette formule n'est pas exacte. Ce chimiste a constaté que la soude et l'eau de baryte en séparent à chaud de l'hydrate de sexquioxyde de cobalt brun (Co^2O^3). En outre, ses nombreuses analyses prouvent que la composition de ce sel est representée par la formule

$$Co^2O^3, 2AzO^3 + 3(KO, AzO^3) + 2HO,$$

Le nitrite de potasse qui sert à préparer ce sel peut être obtenu de la manière suivante: On fond dans une marmite en fer 1 partie de salpêtre et 2 parties de plomb, en remuant continuellement avec une baguette de fer; au rouge

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome XCVI, page 218 (nouvelle série, tome XX).



obscur, le plomb s'oxyde et le nitrate se transforme en nitrite. Vers la fin de l'opération, on chauffe au rouge vif, puis on laisse refroidir et on épuise par l'eau. La solution renferme une trace d'oxyde de plomb qu'on peut séparer par l'acide carbonique et le sulfhydrate d'ammoniaque.

Analyse de l'eau d'un lac volcanique de la Nouvelle-Zélande; par M. le comte du Ponteil (1).

M. Liebig a reçu, il y a quelque temps, un échantillon d'eau qui avait été puisée par M. E. Blake (2) dans un lac bouillant de la Nouvelle-Zélande. Cette eau était très-claire, colorée en jaune., d'une densité de 1,0826 et d'une acidité très-remarquable. On y a trouvé les matières suivantes :

Acide chlorhydrique	10,389
Acide phosphorique	0,229
Acide borique	trace.
Sulfate de chaux	1,239
Sulfate d'alumine	0,354
Sulfate de magnésie	0,189
Sulfate de potasse	0,209
Sulfate de soude	0,369
Chlorure de magnésium	0,065
Sesquichlorure de fer	2,756
Manganèse	trace.
Silice	0,005
Eau	84,196
	100,000

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XCVI, p. 193 (nouv. série, t. XX).

(2) Le flacon portait cette étiquette : *Acid as taken from a boiling lake on the volcanic Island of White Island Bay, of Plenty, New-Zealand.* E. Blake.

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Mémoire sur le mouvement des Liquides; par M. Magnus (1).

Communiqué à l'Académie de Berlin dans les séances du 14 octobre 1847, du 26 juillet et du 6 décembre 1849.

Venturi paraît être le premier qui ait admis qu'il y a dans le mouvement des liquides une communication latérale de mouvement. Dans ses *Recherches expérimentales sur la communication latérale du mouvement dans les fluides*, il cite deux expériences à l'appui de sa manière de voir. La première consiste à approcher un corps léger d'une veine liquide : le corps est entraîné par l'air qui environne la veine et qui prend part à son mouvement. La seconde se fait en introduisant par le tube latéral AC une veine liquide dans le vase rectangulaire DBEF, rempli d'eau jusqu'en DB, *fig.* 1, *Pl. I.* Si en face du tube AC est placé un conduit ascendant SMVR, et si la vitesse de la veine est suffisante, elle s'élève dans le conduit SMVR, se déverse par son extrémité V, et entraîne avec elle dans son mouvement une portion de la masse liquide qu'elle traverse, de façon que le niveau de l'eau dans le vase rectangulaire descend promptement au-dessous de DB.

M. Magnus, en répétant la première expérience de Venturi, ne l'a pas trouvée entièrement exacte. Il a approché d'une veine liquide lancée horizontalement la flamme d'une bougie. Tant que cette flamme a été voisine de la portion continue de la veine, c'est-à-dire de la région où la vitesse du liquide est la plus grande, et où l'effet signalé par Venturi semblerait devoir être le plus remarquable, elle est

(1) *Mémoires de l'Académie des Sciences de Berlin* pour 1848.

demeurée parfaitement immobile. Ce n'est qu'au voisinage du second ou du troisième renflement de la veine que l'extrémité supérieure de la flamme s'est un peu infléchie dans le sens de la vitesse du liquide; au point où la veine se résout en gouttes distinctes, la flamme a été vivement entraînée. Il n'est pas possible de voir dans ces phénomènes un effet de l'air entraîné par son adhérence au liquide. Il est probable qu'ils résultent simplement de l'oscillation continuelle et à peu près inévitable de la veine liquide : ils sont d'autant plus marqués, que cette oscillation est elle-même plus évidente.

La seconde expérience de Venturi a été ingénieusement modifiée par M. Feilitzsch (1). Dans un vase rectangulaire DEFG, *fig.* 2, partagé en deux par une paroi verticale HJ, qui est elle-même traversée par un tube horizontal large AB, on verse de l'eau. Le liquide s'élève évidemment dans les deux extrémités du vase jusqu'à la hauteur du déversoir latéral K; mais si par le tube *hba*, dont la figure fait aisément comprendre la disposition, on fait arriver une veine liquide animée d'une vitesse un peu grande, le niveau s'abaisse dans la moitié FGHI.

En répétant cette expérience, M. Magnus a vu plusieurs fois le niveau descendre jusqu'au tube AB, et des bulles d'air traverser ce tube en même temps que le liquide. Il a été ainsi conduit à penser qu'il serait possible d'empêcher l'écoulement d'un liquide à travers un orifice en faisant arriver sur l'orifice une veine liquide d'un diamètre beaucoup moindre. Un appareil fort simple lui a permis de réaliser cette expérience. Un tube vertical d'environ $2^{m},25$ de longueur communique à sa partie supérieure avec un réservoir constamment plein d'eau, et se recourbe à angle droit à sa partie inférieure, de manière à donner naissance à une veine liquide horizontale, dont on peut faire à volonté

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome LXIII, page 216.

varier le diamètre par des diaphragmes convenables. Cette veine arrive dans un tube horizontal d'environ 16 centimètres de longueur, placé à la partie inférieure d'un vase rectangulaire en bois. Ce vase se remplit d'eau peu à peu, jusqu'à un niveau qui peut dépasser de beaucoup celui du tube par lequel la veine est introduite. Le diamètre de ce tube peut d'ailleurs être très-supérieur à celui de la veine. Avec une veine de 3 millimètres de diamètre et un tube de 12 millimètres, le niveau s'élève à 25 centimètres au-dessus du tube. La veine en pénétrant dans le tube large produit une grande quantité d'écume. L'expérience réussit également si l'on fait arriver de bas en haut un jet liquide vertical dans un tube placé dans un orifice percé au fond d'un vase. Toutefois, si l'on ne veut pas que le liquide s'écoule par ce tube, le diamètre du tube ne doit pas dépasser le double du diamètre de la veine.

Ces expériences ne sont au fond qu'une modification de l'expérience célèbre de Savart sur le choc de deux veines liquides. La veine étroite et animée d'une grande vitesse qu'on fait arriver dans le tube large, y rencontre en réalité, dès qu'il y a de l'eau dans le vase, la veine large et à faible vitesse que cette masse de liquide tend à produire. Si le tube n'existait pas, il se formerait, suivant les lois établies par Savart, une nappe liquide fermée, ayant son extrémité la plus large du côté de la veine la plus large et la moins rapide. Au lieu de cette nappe, il se produit, dans l'expérience de M. Magnus, une écume très-abondante.

Afin de mieux suivre la marche de ce phénomène, M. Magnus a fait arriver une veine liquide contre une surface métallique hémisphérique et concave. Pour une vitesse convenable de la veine, il a obtenu la formation d'une nappe liquide, ovoïde et fermée. Si l'axe de la surface hémisphérique est incliné sur l'axe de la veine, la nappe liquide est traversée par la veine, sans que sa forme en soit

altérée, *fig.* 3. Mais si les deux axes coïncident de manière qu'au point où la nappe tend à se former elle soit rencontrée par la veine, il se produit une écume abondante, et des gouttelettes d'eau sont dispersées dans tous les sens, *fig.* 4. Quelque chose de semblable se passe dans les expériences précédentes. La nappe d'eau, qui tend à se former dans le tube, rencontre la veine au point où elle se fermerait; elle est donc ramenée en arrière par la veine, et l'écoulement du liquide renfermé dans le tube est rendu impossible; en réalité il ne se forme pas une grande nappe liquide, comme cela aurait lieu dans un espace libre, mais une succession de petites nappes qui sont incessamment refoulées par la veine, et donnent ainsi naissance à une sorte d'écume très-abondante.

M. Magnus a muni d'un appendice vertical *mn* le tube large *de*, *fig.* 5, dans lequel il faisait arriver la veine liquide. L'expérience étant disposée de manière que le choc de la veine contre le liquide du vase A ait lieu entre *d* et *m* et très-près de *d*, on verse de l'eau par le tube *mn*. Rien ne s'écoule par l'extrémité *e*; tout est entraîné par la veine dans le vase A.

Le point *k*, où l'eau du vase A commence à être refoulée par la veine liquide, se déplace suivant que l'axe de la veine coïncide avec l'axe du tube ou s'en écarte plus ou moins; mais sa position dépend surtout de la quantité de mouvement de la veine et de la hauteur de l'eau dans le vase A. Il se déplace également si la pression de l'air en *k* vient à varier. L'appareil étant disposé comme l'indique la *fig.* 6, l'orifice d'écoulement de la veine *f* se trouvant très-près du point *m*, et l'orifice *e* étant hermétiquement fermé, M. Magnus mit en communication le tube *mn* avec un grand flacon B à deux tubulures, par l'intermédiaire d'un tube recourbé; un deuxième tube recourbé *op* établit une communication entre le flacon B et une éprouvette à pied Q pleine d'un liquide coloré. Le niveau étant maintenu constant en

A, on vit le niveau du liquide coloré s'élever dans le tube *op* et rendre manifeste la diminution de pression, qui résultait de l'entraînement d'une certaine quantité d'air par la veine liquide. Mais en même temps le point *k* se déplaça et s'avança peu à peu jusqu'en *m*; lorsqu'il eut atteint cette position, l'eau s'éleva dans le tube *mn* et l'écume disparut. Si l'on faisait communiquer directement le tube *mn* avec un vase plein de mercure, sans l'intermédiaire du flacon B, le même phénomène se produisait, mais si rapidement, qu'il était impossible d'en suivre les phases. Si l'on supprime le mercure, le phénomène se réduit à une ascension de l'eau dans le tube *mn*, et suivant le rapport des diamètres des tubes *fg* et *de*, suivant la plus ou moins grande vitesse d'écoulement de la veine, le niveau peut se trouver plus ou moins élevé dans le tube *mn* que dans le vase A.

Aussi longtemps qu'il y a de l'écume dans le tube *de*, on voit passer des bulles d'air dans le vase A. Ce phénomène ne diffère pas au fond de la production de bulles d'air qui a lieu lorsqu'on verse de l'eau dans un vase; mais il n'est pas mieux expliqué dans l'une que dans l'autre circonstance. L'idée de Venturi, qui attribue l'entraînement de l'air et la formation des bulles à l'adhérence de l'eau pour l'air, n'est guère admissible, quand on voit, dans les expériences précédentes, cette adhérence résister à la pression de l'eau contenue dans le vase A. D'ailleurs, si l'on place un vase plein d'eau au-dessous d'un orifice percé dans le fond d'un réservoir à niveau constant, on peut rapprocher assez le vase de l'orifice pour que la veine tombe immédiatement dans l'eau, sans avoir eu, pour ainsi dire, le temps de se former et de communiquer son mouvement aux couches d'air voisines. Il se forme cependant, dans ce cas, des bulles d'air qui descendent jusqu'à une grande profondeur au-dessous de la surface de l'eau.

On pourrait encore considérer le phénomène des bulles comme lié à la transformation de la veine en une série de

masses liquides discontinues et variables de forme, qui, d'après Savart, a lieu au delà de la section contractée. Mais une telle explication ne serait pas plus fondée que celle de Venturi. Si l'on fait couler une veine d'eau soumise à la pression d'une colonne de 1 mètre ou 2 de hauteur, et si on la reçoit sur une surface liquide avant qu'elle ait atteint son maximum de contraction, il se forme encore des bulles pour peu que la surface du liquide soit agitée.

La cause du phénomène paraît être la dépression qui se produit au point où la veine liquide rencontre une masse liquide en repos de même nature. Si le liquide éprouve la moindre agitation, la surface de la dépression se ferme et emprisonne une bulle d'air qui est entraînée au fond du liquide par le mouvement de la veine. Si le liquide est parfaitement tranquille, et si la veine le rencontre avant d'avoir éprouvé son maximum de contraction, il se produit une dépression qui persiste longtemps sans qu'il se forme aucune bulle. Mais si l'on projette dans le liquide quelques gouttes d'eau, à une petite distance de la veine, l'ébranlement qui en résulte suffit pour déterminer la formation de quelques petites bulles d'air. La même chose arrive si l'on interrompt la continuité de la veine, par exemple si l'on passe un corps solide au travers. La plus petite bulle d'air qui se trouve dans la veine suffit pour déterminer la production de nombreuses bulles et le bruit caractéristique qui accompagne d'ordinaire la rencontre d'un jet liquide et d'une masse liquide de même nature.

A l'occasion des considérations précédentes, M. Magnus a jugé utile d'examiner l'action qu'une veine liquide qui pénètre dans une masse de même nature exerce sur un obstacle qui lui est opposé. Il a d'abord étudié l'action qui a lieu lorsque la veine liquide s'écoule dans l'air et est horizontale (afin d'écarter l'influence du poids de la veine). A cet effet, il a fixé au milieu du fléau d'une balance FGT, *fig.* 7,

une tige verticale métallique *ab*, supportant une plaque également verticale *ab*, et il a dirigé contre cette plaque une veine liquide horizontale. Le choc de la veine a repoussé la plaque *cd* et incliné le fléau de la balance; mais, en mettant des poids dans le plateau F, on a pu ramener le fléau à l'horizontalité et mesurer l'action de la veine. Le diamètre de la veine étant de 3 millimètres, la distance de l'orifice à la plaque de 10 centimètres, et la hauteur de chute de 2 mètres, on a dû employer un poids de 22 grammes pour rétablir l'équilibre; lorsqu'on a fait usage d'une plaque de 9 millimètres de diamètre avec une plaque de 24 millimètres de diamètre, le poids nécessaire a été de 23 grammes. Lorsqu'on a remplacé les plaques par des hémisphères concaves de 9 et de 24 millimètres de diamètre, les poids nécessaires au rétablissement de l'équilibre ont été de 42 et de 38 grammes. Ce dernier résultat est facile à comprendre. Le liquide se répand à l'intérieur de l'hémisphère qui lui est opposé, et exerce sur sa surface une pression qui s'ajoute à la pression directe de la veine. Cette pression latérale peut d'ailleurs diminuer quand le diamètre de la surface sphérique augmente par suite du changement de forme qu'éprouve la nappe liquide qui se forme sur cette surface. Afin d'éviter l'effet de ces pressions latérales, M. Magnus n'a employé, dans ses expériences ultérieures, que des plaques parfaitement planes.

Pour étudier les effets qui se produisent lorsque le choc de la veine contre une plaque solide a lieu dans l'eau, M. Magnus a plongé la plaque et la partie inférieure du tube d'écoulement dans un grand vase ABCD rempli d'eau, et a opéré d'ailleurs comme précédemment. A l'extrémité du tube d'écoulement MO se trouvait une douille O en ferblanc mince, percée en son centre d'un orifice de 3 millimètres de diamètre par où s'échappait la veine liquide. On introduisait quelquefois dans cet orifice de petits tubes faisant fonction d'ajutages. Le fléau de balance FGT était

mobile le long d'un support horizontal HJ, et à l'aide d'une graduation tracée sur ce support, on mesurait la distance de la plaque à l'orifice d'écoulement. Les tableaux suivants contiennent les résultats de plusieurs expériences.

Orifice en mince paroi de 3 millimètres de diamètre; hauteur de chute, 2m,145; diamètre de la plaque, 100 millimètres.

DISTANCE DE LA PLAQUE à l'orifice d'écoulement	POIDS NÉCESSAIRE au rétablissement de l'équilibre.		
	Première série d'expériences.	Deuxième série d'expériences.	Troisième série d'expériences.
	gr	gr	gr
20 millimètres...........	20,0	20,0	20,0
50 millimètres...........	21,0	21,0	20,75
100 millimètres...........	21,5	21,5	21,5
150 millimètres...........	21,5	21,5	21,5
200 millimètres...........	21,0	20,5	20,5

Orifice en mince paroi de 3 millimètres de diamètre; hauteur de chute, 2m,145; diamètre de la plaque, 150 millimètres.

DISTANCE DE LA PLAQUE à l'orifice d'écoulement.	POIDS NÉCESSAIRE au rétablissement de l'équilibre.		
	Première série d'expériences.	Deuxième série d'expériences.	Troisième série d'expér. (1).
	gr	gr	gr
20 millimètres...........	20,0	20,0	18,0
50 millimètres...........	21,0	21,0	19,0
100 millimètres...........	22,0	22,5	20,0
150 millimètres...........	23,0	23,5	20,0
200 millimètres...........	23,0	23,5	21,0
250 millimètres...........	23,0	23,0	21,0
300 millimètres...........	22,5	22,5	20,5

(1) La veine n'était pas exactement perpendiculaire à la plaque.

Orifice de 3 millimètres de diamètre, pratiqué dans une paroi de laiton de 1 millimètre d'épaisseur; hauteur de chute, 2^{m},229; diamètre de la plaque, 200 millimètres.

DISTANCE DE LA PLAQUE à l'orifice d'écoulement.	POIDS NÉCESSAIRE au rétablissement de l'équilibre.	
	Première série d'expériences.	Seconde série d'expériences.
	gr	gr
20 millimètres....................	16,0	16,2
50 millimètres....................	16,7	16,7
100 millimètres....................	18,0	18,0
150 millimètres....................	18,0	18,0
200 millimètres....................	18,0	18,0
250 millimètres....................	17,5	17,7

Ajutage de 10 millimètres de longueur et 3 millimètres de diamètre; hauteur de chute, 2^{m},229; diamètre de la plaque, 150 millimètres.

Distance de la plaque à l'orifice d'écoulem.	Poids nécessaire au rétablissem de l'équilibre.
mm	gr
20	21,0
50	21,6
100	23,2
150	23,3
200	23,3
250	23,2

Ajutage de 20 millimètres de longueur et un peu moins de 3 millimètres de diamètre; hauteur de chute, 2^{m},229; diamètre de la plaque, 150 millimètres.

Distance de la plaque à l'orifice d'écoulem.	Poids nécessaire au rétablissem. de l'équilibre.
mm	gr
20	14,3
50	14,9
100	15,2
150	15,4
200	15,2

On voit par ces nombres que l'action de la veine sur la plaque augmente avec la distance de la plaque à l'orifice d'écoulement, au moins tant que cette distance ne dépasse pas 150 millimètres. L'effet est d'ailleurs à peu près indépendant du diamètre de la plaque lorsque ce diamètre dépasse 100 millimètres. Pour de plus petits diamètres, l'effet diminue en même temps que le diamètre.

Les expériences ont été répétées avec une veine liquide verticale, tombant sur une surface plane, suspendue *à l'extrémité* du fléau d'une balance. La plaque et l'orifice d'écoulement de la veine étaient d'ailleurs plongés dans un grand vase plein d'eau. On a obtenu les nombres suivants, qui conduisent aux mêmes conséquences que ceux des expériences précédentes (1).

Orifice en mince paroi de 3 millimètres de diamètre; hauteur de chute, $2^{m},772$; diamètre de la plaque, 200 millimètres.

DISTANCE DE LA PLAQUE à l'orifice d'écoulement.	POIDS NÉCESSAIRE au rétablissement de l'équilibre.	
	Première série d'expériences.	Seconde série d'expériences.
	gr	gr
50 millimètres	29,5	29,0
100 millimètres	30,5	30,5
150 millimètres	31,0	31,0
200 millimètres	30,5	30,5

Mêmes circonstances : la veine liquide fait un angle de 10 degrés avec la verticale.

Distance de la plaque à l'orifice d'écoulem.	Poids nécessaire au rétablissem. de l'équilibre.
mm	gr
50	29,0
100	30,7
150	31,0
200	30,5

(1) On ne peut comparer entre eux les nombres relatifs à la veine hori-

Ajutage de 10 millimètres de longueur et 3 millimètres de diamètre; hauteur de chute, $2^{m},772$; diamètre de la plaque, 200 millimètres.

Distance de la plaque à l'orifice d'écoulem.	Poids nécessaire au rétablissement de l'équilibre.
mm	gr
20	26,0
30	26,5
50	27,5
100	28,5
150	29,0
200	28,5

Ajutage de 65 millimètres de longueur et 6 millimètres de diamètre, réduit à son extrémité à 3 millimètres de diamètre; hauteur de chute, $2^{m},772$; diamètre de la plaque, 200 millimètres.

mm	gr
20	23,5
50	25,0
100	26,5
150	26,5
200	26,0

Ajutage de 65 millimètres de longueur et $3^{mm},3$ de diamètre; haut. de chute, $2^{m},772$; diamètre de la plaque, 200 millimètres.

mm	gr
20	28,5
50	29,5
100	30,8
150	31,3
200	30,9

Dans toutes ces expériences l'effet de l'accroissement de distance est encore parfaitement évident.

M. Magnus s'est ensuite proposé d'examiner comment se fait le mélange de l'eau apportée par une veine liquide avec la masse générale de l'eau où elle pénètre. Le premier appareil qu'il a construit pour cette recherche consistait en un vase formé de deux parties, *fig.* 8, l'une étroite AD à

---

zontale et les nombres relatifs à la veine verticale, à cause de la différente disposition de la balance.

parois de verre, et l'autre plus large AB en métal. La veine liquide était introduite, sous la pression d'une colonne d'eau de $2^m,20$ de hauteur, par une ouverture de 3 millimètres de diamètre, placée à peu près à 1 décimètre au-dessus du fond du vase. Afin de rendre plus visible la marche de l'eau apportée par la veine, cette eau fut mélangée de lait ou chargée de quelques matières pulvérulentes, par exemple de poudre de lycopode. Néanmoins il fut impossible de jamais rien voir d'un peu net, mais en même temps on eût l'occasion d'observer un phénomène imprévu et curieux. Le vase étant d'abord rempli d'eau jusqu'à la hauteur du déversoir B, à l'instant où l'on fit arriver la veine, le niveau s'abaissa dans la partie étroite du vase, et la surface du liquide présenta l'aspect indiqué sur la figure. En même temps il se produisit une abondante écume et des tourbillonnements dans la partie inférieure de AD. Il y eut toujours une sorte de courant de retour, ramenant dans le vase AD une partie de l'eau de AB, agissant par conséquent en sens inverse de la veine. Cette expérience prouve clairement qu'une portion sensible de la masse d'eau en repos est entraînée par le mouvement de la veine.

Pour suivre la marche progressive du mélange de l'eau et de la veine liquide, M. Magnus a fait arriver dans de l'eau chargée d'un centième de sel marin une veine d'eau ne contenant ni chlorures ni acide chlorhydrique; ensuite, en recueillant le liquide avec une pipette à diverses distance de l'orifice d'écoulement et dosant le sel marin contenu dans un poids déterminé (1), il a pu déterminer les proportions du mélange à ces diverses distances. L'eau salée était contenue dans un grand vase en bois ABCD, *fig.* 9, muni d'un déversoir *g*. La veine liquide arrivait, sous la pression d'une colonne d'eau d'environ 2 mètres de hauteur, par un orifice *f*. Au devant de cet orifice et à une

(1) Le sel marin était dosé à l'aide d'une dissolution titrée de nitrate d'argent.



distance variable, se trouvait la pointe effilée *a* d'une pipette de verre *abc*, fixée à un support en bois *ch*, mobile le long du grand vase. Sous l'impulsion de la veine, l'eau s'élevait dans la pipette jusqu'au point le plus haut, et par l'intermédiaire du tube *cd* s'écoulait dans un verre où elle était recueillie. L'ouverture de la pointe *a* avait seulement 1 millimètre de diamètre; le rétrécissement du tube était d'ailleurs tout à fait graduel, de manière à n'offrir qu'une très-faible résistance au mouvement du liquide. L'eau recueillie était divisée en trois portions : la première n'était autre chose que la dissolution contenue dans le tube avant l'arrivée de la veine; les deux dernières devaient offrir la même composition pour que l'expérience fût concluante.

Dans une première série d'expériences, la pointe *a* a été placée exactement en face du centre de l'ouverture *f*, et par conséquent exactement au milieu de la veine. On a obtenu les nombres suivants :

DIAMÈTRE de l'orifice d'introduction de la veine.	DISTANCE de la pointe de la pipette à l'orifice.	PROPORTION de sel contenue dans l'eau de la cuve avant l'expérience.	PROPORTION de sel contenue dans l'eau recueillie dans la pipette.	COMPOSITION du liquide recueilli dans la pipette.	
				Eau salée de la cuve.	EAU PURE provenant de la veine.
mm	mm	Pour 100.	Pour 100.	Pour 100.	Pour 100.
3	10	0,92	0,50	54,4	45,6
3	20	0,90	0,54	60,0	40,0
3	20	0,78	0,46	59,0	41,0
5	10	0,89	0,03	3,4	96,6
5	20	0,93	0,14	15,1	84,9
5	20	0,98	0,16	16,4	83,6
5	30	0,93	0,27	29,0	71,0
5	30	0,90	0,27	30,0	70,0
5	30	0,88	0,23	26,2	73,8
5	30	0,82	0,19	23,2	76,8
5	30	0,99	0,22	22,0	78,0
5	50	0,98	0,44	44,9	55,1

On voit par ces expériences que le mélange de la veine et

du liquide de la cuve se fait très-rapidement, et que l'effet en est très-promptement sensible, même au milieu de la veine. Si l'on place la pointe de la pipette en dehors de l'axe de la veine, on trouve que le mélange se fait plus vite encore. Les expériences suivantes, qui ont été faites avec une veine lancée par un orifice de 5 millimètres de diamètre, en sont la preuve.

DISTANCE de la pointe de la pipette à l'orifice.	DISTANCE de la pointe de la pipette à l'axe de la veine.	PROPORTION de sel contenue dans l'eau de la cuve avant l'expérience.	PROPORTION de sel contenue dans le liquide recueilli dans la pipette	COMPOSITION du liquide recueilli dans la pipette.	
				Eau salée de la cuve.	EAU PURE provenant de la veine liquide.
mm	mm	Pour 100.	Pour 100	Pour 100.	Pour 100.
10	0,00	0,89	0,03	3,4	96,6
10	1,75	1,08	0,23	21,3	78,7
10	3,00	0,94	0,42	44,7	55,3
20	0,00	0,98	0,16	16,4	83,6
20	1,75	1,06	0,40	37,7	62,3
20	3,00	0.99	0,45	45,5	54,5
30	0,00	0,99	0,22	22,0	78,0
30	1,75	0,97	0,46	47,4	52,6
30	3,00	0,96	0,56	58,3	41,7

Toutes les expériences précédentes paraissent à M. Magnus s'expliquer facilement par des considérations de mécanique. Nous traduisons textuellement cette partie du Mémoire, sauf quelques abréviations.

« Si, dans une masse liquide qu'on peut regarder comme indéfinie, il arrive une veine par un orifice placé à une profondeur suffisante au-dessous de la surface, la veine liquide se dilate continuellement en s'éloignant de l'orifice, et en même temps sa vitesse diminue ; les deux circonstances sont faciles à observer.

» Si par toute section perpendiculaire à l'axe de la veine

il passait en un temps donné la même quantité de liquide, une couche quelconque du liquide suffirait toujours à remplir l'espace occupé par la couche antérieure, et il n'y aurait aucune raison pour que le liquide de la veine se mélangeât avec la masse ambiante.

» Examinons maintenant si la chose est possible. Considérons à cet effet une masse déterminée du liquide de la veine, par exemple la masse qui, dans une unité de temps, est introduite par l'orifice d'écoulement : si cette masse se dilate perpendiculairement à l'axe de la veine, son épaisseur parallèle à l'axe doit diminuer dans le même rapport que sa section doit augmenter. Par conséquent, si sa vitesse diminuait dans ce même rapport, cette masse emploierait des temps égaux à traverser une section quelconque perpendiculaire à l'axe de la veine. Mais si ces conditions étaient satisfaites, la quantité de mouvement de cette masse diminuerait dans le même rapport que sa vitesse.

» Or il est facile de voir que cela est impossible. Car, si l'on fait abstraction de la diminution de la quantité de mouvement qui est due au frottement du liquide sur lui-même, et si, comme on l'a supposé, le vase est assez grand pour que ses parois n'opposent aucune résistance au mouvement, il n'y a aucune force qui s'oppose au mouvement du liquide, du moins tant qu'on admet que la surface supérieure reste horizontale et que les pressions sont les mêmes dans l'état de mouvement que dans l'état de repos. La quantité de mouvement du liquide ne peut donc être diminuée.

» Sans doute la masse liquide dont il s'agit rencontre dans la masse qui la précède une résistance d'où résulte la dilatation latérale ; mais comme cette résistance n'est due qu'à l'inertie, la quantité de mouvement dans la direction de l'axe demeure invariable ; et lorsque le mouvement est devenu permanent, la même quantité de mouvement existe sur toute section perpendiculaire à l'axe de la veine.

» Ainsi, si l'élargissement de la veine résultait unique-

ment du changement de forme d'une masse liquide, d'ailleurs constante, la vitesse de cette masse ne pourrait changer, et, par conséquent, comme son épaisseur diminuerait, elle passerait par une section perpendiculaire à l'axe en un temps de plus en plus court. Il suit de là que les couches successives de la veine devraient se séparer les unes des autres ou éprouver une diminution de densité. Dans une veine liquide qui s'écoule librement dans l'air, il se produit, à défaut d'un changement de densité qui est impossible, une diminution de pression, ainsi que le constatent les expériences rapportées plus haut, page 237. Mais si la veine pénètre dans une masse liquide, cette diminution de pression est accompagnée d'un afflux du liquide environnant, et la masse du liquide en mouvement augmente à mesure qu'on s'éloigne de l'orifice.

» A mesure que la masse mobile augmente, la vitesse diminue; mais comme la quantité de mouvement demeure constante, la quantité du liquide qui traverse en un temps donné une section donnée est d'autant plus grande que cette section est plus éloignée de l'orifice....

» .... Les principes qui viennent d'être établis expliquent aisément toutes les expériences décrites plus haut. Dans l'expérience de Venturi, il passe en un temps donné par une section SM du canal SMRV, *fig.* 1, plus de liquide que par l'orifice du tube CA, ce qui exige qu'une portion de l'eau du vase soit entraînée par la veine.

» Dans l'expérience de la page 235, il passe par le large tube ABC plus de liquide que n'en fournit dans le même temps l'orifice *a*, *fig.* 2, et par suite de la diminution de pression correspondante une partie du liquide de la division HF passe dans la division HE. Mais en même temps que le niveau s'abaisse dans HF, la différence de hauteur du liquide de part et d'autre du tube BC produit une différence de pression qui tend à s'opposer au mouvement du liquide à travers BC. Il résulte de là une diminution de la

quantité de mouvement, et par conséquent une diminution de la quantité de liquide qui traverse une section du tube BC. Le niveau s'abaissant toujours dans HF, il arrive un moment où il passe par une section de BC précisément autant de liquide qu'il en sort par l'orifice *a*, et à partir de ce moment le niveau cesse de descendre.

» Si dans cette expérience les dimensions de l'appareil sont telles, que le niveau du liquide descende au-dessous de C sans que l'état permanent qui vient d'être indiqué ait pu s'établir, la différence des pressions fait passer de l'air à travers le tube BC de HF en HE.

» Par la même raison, dans l'expérience de la page 236, où l'on voit l'écoulement d'une masse liquide arrêté par le choc d'une veine de petit diamètre, il passe de l'air à travers le tube large et le liquide, tant que la hauteur de celui-ci n'est pas suffisante pour compenser la différence de pression qui résulte du mouvement. Lorsque la hauteur a dépassé cette limite, le liquide commence à sortir par l'orifice.

» De même, dans l'expérience de la page 237, à mesure que l'eau s'écoule par le tube *de*, l'air diminue de pression dans ce tube et est entraîné avec l'eau, mais seulement jusqu'à ce que l'équilibre des pressions soit rétabli.

» L'accroissement de l'action qu'une veine liquide exerce sur une plaque plane, à diverses distances de l'orifice, qui est rendu manifeste par les expériences des pages 240 à 244, s'explique aussi par la diminution de pression qu'éprouve le liquide en mouvement. En effet, lorsqu'une veine liquide rencontre une plaque solide, elle s'épanouit sur cette plaque, et dans son mouvement parallèle à la plaque, la pression est moindre que la pression qui convient à l'état de repos. Cette pression ne peut donc faire équilibre à la pression contraire qu'exerce le liquide en repos placé derrière la plaque, et il résulte de là une force qui agit en sens contraire de l'impulsion directe de la veine liquide. Or la différence des pressions à l'état d'équilibre et à l'état de mou-

vement est d'autant plus grande que la vitesse avec laquelle le liquide se meut le long de la plaque est elle-même plus grande. Mais cette vitesse est évidemment d'autant plus grande que la plaque est plus près de l'orifice, et par conséquent la force nécessaire pour maintenir la plaque dans sa position d'équilibre doit augmenter avec sa distance à l'orifice.

» De la même manière, il est facile d'expliquer pourquoi, lorsque deux plaques sont placées parallèlement dans l'eau, à peu de distance l'une de l'autre, si l'on fait passer entre elles une veine liquide un peu forte, elles se rapprochent et semblent s'attirer, ainsi que l'a observé Hachette. Pour les mêmes raisons encore, deux plaques pareilles placées dans l'air se rapprochent lorsqu'on fait passer un courant gazeux un peu rapide dans l'espace qui les sépare.

» L'afflux de liquide qui a lieu toutes les fois qu'une veine liquide pénètre dans une masse de même nature a pour conséquence, s'il est un peu rapide, des tourbillonnements particuliers, comme ceux qui sont représentés *fig.* 9. Si l'orifice d'écoulement n'est pas trop petit, particulièrement dans le sens vertical, il peut se produire, lorsque la vitesse de l'eau est suffisante, des dépressions comme celles de la *fig.* 9; en effet, l'eau qui est à l'intérieur d'un des tourbillons dont on vient de parler afflue constamment vers celle qui se meut à côté du tourbillon, et par suite la pression peut être diminuée à l'intérieur.

» Il se passe des phénomènes tout semblables dans les fluides aériformes. On en a un exemple journalier dans les mouvements de la fumée. Le mouvement en spirale que l'on a souvent observé dans la propagation des vents et des ouragans violents a aussi probablement pour cause l'afflux de l'air en repos vers l'air en mouvement. Le phénomène si remarquable des trombes d'eau peut lui-même s'expliquer par cette cause : si un vent se meut en tourbillonnant

et avec une vitesse suffisante à quelque hauteur au-dessus de l'eau, l'air placé à l'intérieur de ce tourbillon doit s'écouler vers ses bords, et par conséquent la pression doit diminuer à l'intérieur; de là résulte l'ascension d'une colonne d'eau qui prend part elle-même au mouvement du tourbillon. »

M. Magnus termine son Mémoire par une Note additionnelle relative à la machine soufflante connue sous le nom de *trompe*. M. Magnus a imité cette machine dans un appareil de petites dimensions, *fig.* 10. Un réservoir N rempli d'eau laissait échapper une veine liquide par un orifice *a*, muni d'un ajutage en verre *ab* de 16 centimètres de longueur sur 1 centimètre de diamètre. Cette veine s'écoulait suivant l'axe d'un grand tube *cdg*, de $2^{m},111$ de longueur sur 2 centimètres de diamètre, qui pénétrait par son extrémité inférieure dans un grand flacon AB. Le bouchon de ce flacon était traversé par deux autres tubes, dont l'un *ed* pouvait se fermer à volonté à l'aide du robinet *e*; l'autre *hik* contenait du mercure dans sa partie inférieure, et faisait fonction de manomètre; le flacon était d'ailleurs à moitié rempli d'eau. L'écoulement étant établi, une masse d'air assez abondante était entraînée par la veine et passait dans le flacon AB. Si le robinet *e* était fermé, la pression augmentait, et le niveau de l'eau s'élevait dans le tube *cdg*. En ouvrant le robinet *e* on permettait à l'air de s'échapper, et on pouvait s'arranger de manière que le niveau de l'eau demeurât à une hauteur constante dans le tube *cdg*. On voyait alors très-nettement de nombreuses bulles d'air se former au point où la veine rencontrait la colonne liquide, être entraînées au fond de l'eau et s'élever ensuite dans le flacon *ab*. Le mécanisme de la formation de ces bulles était d'ailleurs le même qui a été expliqué plus haut. Si le diamètre du tube *ab* dépassait les dimensions indiquées, le mouvement de l'air devenait beaucoup plus rapide, et il devenait difficile de suivre la marche des bulles. Si au con-

traire le diamètre du tube était trop petit, l'impulsion communiquée par la veine liquide était trop faible pour empêcher les bulles de revenir à la surface en vertu de leur légèreté spécifique.

Si l'on ne mettait point d'eau dans le flacon AB, et si le tube *cdg* ne descendait pas au-dessous du bouchon, la colonne d'eau tombante fermait entièrement le tube *cdg*, et les choses se passaient comme précédemment, pourvu que le tube *ab* fût un peu large.

On voit donc qu'aucune hypothèse particulière n'est nécessaire pour expliquer le jeu de la trompe, soit que l'extrémité inférieure du canal vertical débouche dans l'eau, soit qu'elle débouche dans l'air. L'air est toujours entraîné sous forme de bulles, et le mécanisme de la formation de ces bulles est le même que lorsqu'une veine liquide vient choquer une masse de même nature.

Note sur la forme des veines gazeuses émises par des orifices circulaires ; par M. Sondhauss (1).

En poursuivant des recherches d'acoustique, M. Sondhauss a eu l'occasion de faire sur l'écoulement des gaz quelques expériences qui lui ont montré qu'il existe une grande analogie entre l'écoulement des gaz et l'écoulement des liquides. Il s'est spécialement occupé de la forme que présente le courant gazeux à une petite distance de l'orifice d'écoulement. L'appareil suivant lui a servi à rendre cette forme visible. Dans la tubulure centrale d'un flacon à trois tubulures, il a introduit un tube de laiton, portant à son extrémité inférieure une petite grille métallique et communiquant par son extrémité supérieure avec une soufflerie. En plaçant sur la grille métallique quelques feuilles de tabac allumées et faisant agir la soufflerie, il a déterminé dans le flacon un courant d'air que la fumée de tabac rendait net-

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome LXXXV, page 58, année 1852.



tement visible. Ce courant sortait par un tube introduit dans une des tubulures du flacon (la troisième tubulure communiquait avec un manomètre) et se rendait dans une boîte cylindrique d'assez grande dimension, d'où il sortait enfin dans l'atmosphère par un orifice percé en minces parois.

Les orifices employés par M. Sondhauss ont été des orifices circulaires de 2 à 6 millimètres de diamètre et quelques orifices triangulaires ou quadrangulaires du même ordre de dimensions. Dans le cas des orifices circulaires, le jet de gaz avait, jusqu'à 2 ou 3 centimètres de l'orifice, une forme cylindrique très-nette; à une plus grande distance, il se troublait, s'élargissait et paraissait le siége d'une agitation continuelle. Le diamètre de ce cylindre était, comme dans le cas des veines liquides, un peu moindre que celui de l'orifice. Les phénomènes ne se sont pas sensiblement modifiés par la substitution d'orifices triangulaires ou quadrangulaires aux orifices circulaires; la veine gazeuse, triangulaire ou quadrangulaire à la sortie de l'orifice, s'arrondissait très-promptement et prenait à une très-petite distance la forme d'un cylindre à base circulaire.

En dirigeant le courant de gaz sur une plaque solide, M. Sondhauss a pu reproduire les principales expériences de Savart sur les veines liquides. La veine gazeuse s'est étalée sur la plaque et s'est transformée en une nappe, qui, suivant la distance de la plaque à l'orifice, a été concave vers l'orifice, plane ou convexe.

Deux veines gazeuses, dirigées exactement l'une contre l'autre, donnent naissance, absolument comme deux veines liquides, à une nappe plane d'une certaine largeur, perpendiculaire à l'axe commun des deux veines. Si les axes des deux veines ne coïncident pas, la nappe dont il s'agit est inclinée sur l'axe des veines.

Observations météorologiques faites à l'Observatoire de Paris. — OCTOBRE 1855.

JOURS DU MOIS.	9 HEURES DU MAT. Temps vrai. Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Thermom. tournant.	MIDI. Temps vrai. Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Thermom. tournant.	3 HEURES DU SOIR. Temps vrai. Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Thermom. tournant.	6 HEURES DU SOIR. Temps vrai. Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Thermom. tournant.	9 HEURES DU SOIR. Temps vrai. Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Thermom. tournant.	MINUIT. Temps vrai. Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Thermom. tournant.	THERMOM. Maxima.	THERMOM. Minima.	ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS A MIDI.
1	747,49	13,2	13,8	746,63	15,9	15,8	[1]745,34	15,0	*14.6	745,38	13,3	*13,3	746,54	12,4	»	748,20	12,2	»	16,3	9,5	Couvert; éclaircies....	S. S. E.
2	750.57	13,4	13,5	750,90	14,2	*14,4	750,93	16,4	16,1	751,54	14,7	15,4	752,37	12,2	12,3	752,75	11,0	10,9	16.9	9,4	Couvert; pluie	S.S.O.as.fa.
3	752.89	14,8	15,1	752,28	17,3	16,7	750,94	18,3	17,2	750,03	16,9	16,5	750.14	15,3	16,0	749,40	14,5	15,3	18,9	9,6	Nuageux; qq. éclairc..	S.S.O faib.
4	747,32	15,6	15,8	746,16	16,5	17,0	745.98	17,8	17,4	745,18	16,5	16,5	746,70	15,6	16,2	747,13	14,2	14,3	18,1	12,8	Couvert...	S.O.as.fort.
5	748,38	14,7	15,2	747,72	18,5	18,2	746,72	19,0	18,9	746,81	17,1	17,0	746,46	12,9	13,0	745,88	12,3	13,7	19,8	12,7	Nuages et soleil........	S.O.fort.
6	744,38	14,7	15,3	744,08	19,0	18,4	743,80	19,1	19,0	743,85	16,1	»	743,96	14,9	16,4	743,62	13,2	13,4	19,9	11,8	Nuageux	S.S.O.ass.fo
7	743,06	15,0	15,6	742,69	14,5	*15,0	741,89	14,0	14,3	740,46	13,2	14,2	743,68	10,8	12,0	744,84	9,6	10,5	16,6	12,1	Couvert ; pluie........	S S.O. faib.
8	747,12	13,1	13,2	747,59	16,1	15,4	747,70	15,9	15,6	747,82	13,4	13,4	748,84	11,4	11,3	748.46	10.2	10,2	16,3	8,9	Tr.-n.; qq. éclairc. au N.	S.O.as.faib.
9	746,88	11,0	11,2	746,70	14,7	14,7	746.16	15,2	15,6	747,35	12,1	11,7	748,17	9,4	9,3	748,65	9,3	9,0	15,5	9,3	Nuag.; éclairc., cumul.	S.O.as.fort.
10	749,56	13,9	13,5	751.18	11,4	12,2	752,01	13,3	13,4	752,99	11,5	11,5	753,21	10,5	10,6	754,19	10,1	10,4	14,1	8,9	Couvert........... . .	O. as. faib.
11	755,06	11,0	11,0	754,66	13,5	12,9	754,10	13,5	13,4	754,73	13,1	13,1	753,35	13,0	13,1	753,09	11,6	»	13,7	9,6	Couvert......	O.S.O.faib.
12	758,41	14,3	13,7	[2]753,55	16,7	15,4	753,13	15,7	*14,7	753,46	14,1	14.4	753,17	13,5	*13,9	752,95	12,7	12,8	16,9	10,1	Couvert....	S. O. fort.
13	752,35	12,4	12,7	751,62	16,2	15,2	751 08	15,5	15,4	751,08	13,3	14,0	750,39	12,0	12,6	749,37	12,0	*12,2	17,0	11,0	Larg. éclaircie au zén.	S.O.as.fort.
14	745,33	12,7	13,0	744,50	17,7	16,8	744.28	17,5	16,4	743,39	14,5	15,1	743,71	13,7	*14,3	743,13	13,4	13,6	18,6	11,2	Couv.; qq. éclaircies..	S. faible.
15	745,31	12,0	12,2	746,18	14,2	13,2	[3]745,37	12,1	*12,4	745.11	9,9	11,2	748,74	9,4	9,6	750,74	8,6	8,8	14,5	10,8	Nuages; éclaircies.. ..	O.S.as.faib.
16	754,66	10,8	10,9	754,59	13,9	13,6	753,67	14,4	14,3	753,39	11,5	12,0	753,29	9,2	9,6	752,95	8,0	9,4	15,4	7,0	Nuageux; qq. éclaircies.	S.O.faible.
17	751,11	10,6	10,7	750,66	14,1	13,8	750,03	13,4	13,2	750,19	12,1	12,1	750,31	11,2	*11,3	751,94	10,4	11,1	14,3	6,6	Couvert.	S.E.faible.
18	754,21	11,0	11,0	755,82	12,8	12,3	755,97	14,5	13,4	757.76	10,0	10,9	759,03	10,3	»	759,66	9,1	10,2	15,8	8,6	Couvert.	O.S O. faib.
19	761,70	10,0	10,4	761,53	11,2	11,2	760,82	12,9	12,9	761,05	10,0	11,4	762,74	7,2	8,7	762,81	6,2	7,3	13,1	5,8	Couvert; brouillard.. .	S.O. faible.
20	765,68	5,8	6,9	765,93	11,7	11,0	765,34	13,2	12,7	765,17	9,8	11,2	766.03	6,7	7,4	765,80	4,4	»	14,5	3,5	Beau; vap. et brouill..	S E. faible.
21	765.89	5,3	7,2	764,99	11,1	10,3	763,84	14,5	14,3	764,06	10,4	11,9	764,29	7,8	9,1	764.11	6,5	»	14,8	3,2	Beau; vapeurs.	S.S.E faib.
22	764,00	9,8	9,7	763,86	11,8	11,4	762,63	13,7	13,6	761,92	12,6	»	762,07	11,1	12,3	761.08	10,6	11,7	14,8	4.2	Couvert; brouillard. ..	S.S.O faib.
23	757,49	9,0	9,6	757,19	12.9	13,4	755,78	15,1	14,5	755,44	13,4	13,4	756,05	11,7	12,4	756,14	12,8	13,3	15,5	7,1	Beau; cumulus.	E. faible.
24	758,84	11,0	*11,1	759,45	13,1	12,6	759,49	13,1	12,9	760,61	10,5	10,2	762,05	8,8	9,8	761,69	7,8	8,6	14,1	10,9	Nuageux; qq. écl. rares.	O. faible.
25	762.46	8,4	9,1	762,11	12,5	12,2	758,89	12,9	12,5	757,77	10,9	10,6	756,44	9,7	9,8	754,79	9,0	9,7	14,2	4,6	Beau; nuageux.	S O.as fort.
26	747,81	11,7	»	745,21	14,1	13,7	742,47	12,9	*13,0	741,94	12,3	*12,4	742,86	10,4	*10,0	742,93	9,5	9,6	14,4	8,4	Couvert...............	S.S.O.tr-.fo
27	742,86	9,0	»	742,80	11,0	»	742,84	10,1	»	743,56	9,2	»	744,44	9,2	»	744,49	8,6	»	11,6	8,0	Couvert.........	S O. faible.
28	[4]745,13	8,8	»	[5]745,84	9,8	9,6	745,72	9,9	10,0	[6]745,91	9,7	»	746.10	9,6	10,4	746,11	8,3	8,6	10,9	7,4	Couvert......	N. as. fort.
29	742,91	9,1	»	[7]740.97	10,6	10,4	739,27	10,1	9,8	736,85	8,9	»	736,35	8,4	*9,8	735,24	7,5	*9,4	10,9	7,4	Couvert.......... ...	N.N.O.faib.
30	735,47	8,8	8,6	736,30	9,8	9,8	737,18	10,0	9,9	737,91	9,4	9,4	738,86	8,8	9,6	739,16	8,3	9,7	10.5	6,7	Couvert	S.S.O.as.fa
31	740,88	8,1	*8,2	741,59	9,5	9,2	742,02	11,0	10,7	742,89	9,2	9,0	744,04	6,6	7,4	744,04	4,4	4,7	11,2	7,3	Eclairc. au N; nimbus.	S. faible.

(1) Cette observation a été faite à 3 h. 15 m. (2) A été faite à midi 13 m (3) A été faite à 3 h. 10 m. (4) A été faite à 9 h 20 m. (5) A été faite à midi 10 m. (6) A été faite à 6 h. 20 m. (7) A été faite à midi 15 m.

Quantité de pluie en millimètres tombée pendant le mois : Cour, 61^{mm},27; terrasse, 51^{mm},29.

Nota. Les astérisques placés dans la colonne du thermomètre tournant indiquent que ce thermomètre, qui n'est, jusqu'à nouvel ordre, qu'un thermomètre d'essai, était mouillé par la pluie.

Observations météorologiques faites à l'Observatoire de Paris. — NOVEMBRE 1855.

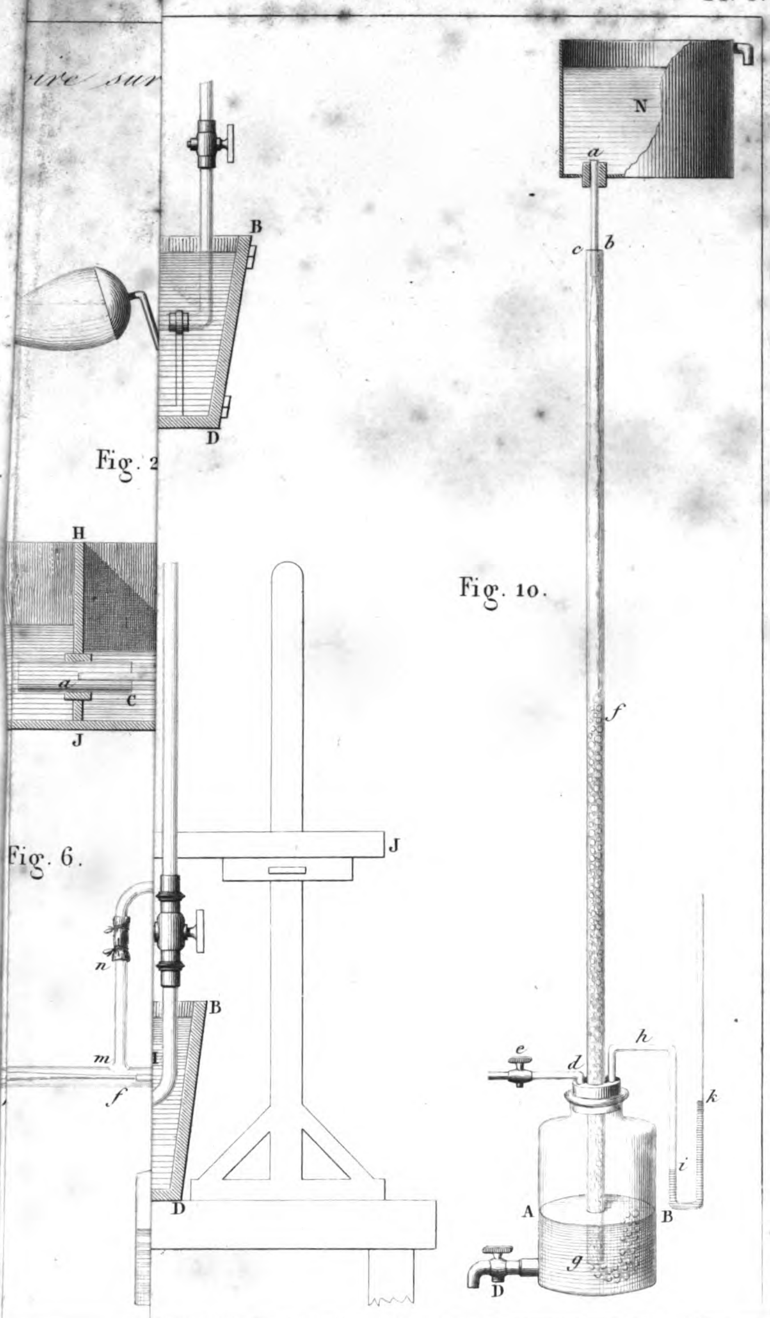
JOURS DU MOIS.	9 HEURES DU MAT. Temps vrai. Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Thermom. tournant.	MIDI. Temps vrai. Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Thermom. tournant.	3 HEURES DU SOIR. Temps vrai. Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Thermom. tournant.	6 HEURES DU SOIR. Temps vrai. Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Thermom. tournant.	9 HEURES DU SOIR. Temps vrai. Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Thermom. tournant.	MINUIT Temps vrai. Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Thermom. tournant.	THERMOM. Maxima.	THERMOM. Minima.	ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS A MIDI.
1	744,70	5,5	5,6	745,47	6,0	*6,4	746,53	4,4	*4,2	747,55	4,8	4,7	748,62	4,0	4,9	749,73	2,0	2,6	6,8	1,6	Couvert; pluie	O. as. faib.
2	752,69	2,6	»	752,56	6,6	7,0	752,25	7,2	7,0	752,12	2,1	3,9	752,11	1,5	1,8	751,38	2,1	2,6	7,9	0,9	Beau, qq. cumulus	O. as. fort.
3	747,38	3,0	*4,6	746,81	8,4	7,2	746,86	7,2	6,9	747,57	6,0	6,4	748,48	4,8	*5,3	748,87	4,5	4,8	8,5	0,1	Couvert	O.S.O. faib.
4	751,82	4,0	*4,0	753,46	4,5	*4,5	755,01	5,8	5,7	756,99	5,5	6,2	758,02	5,4	5,8	759,52	4,6	5,2	6,1	3,3	Couvert; pluie	N. faible.
5	762,75	3,0	3,4	763,28	4,0	3,8	763,42	4,4	3,8	764,57	3,4	3,4	765,34	2,6	»	765,21	2,2	3,0	4,8	2,7	Couvert	O.N.O. faib.
6	765,92	2,0	2,4	765,34	3,0	3,2	763,96	4,0	3,9	763,28	3,7	3,7	762,81	3,5	4,0	761,71	3,3	3,9	4,2	1,0	Couver; léger brouill.	S.S.O. faib.
7	759,36	2,6	3,1	757,89	4,4	4,3	756,45	4,8	4,4	755,69	2,2	2,4	755,27	1,9	3,0	754,03	1,9	3,0	5,3	1,4	Couvert	S.S.O. faib.
8	751,86	3,4	3,4	751,01	8,5	8,2	750,92	9,0	8,5	751,75	6,6	6,4	752,19	6,2	6,3	753,43	5,2	6,4	9,5	1,1	Nuageux; soleil	S.E. as fort.
9	754,60	6,5	7,0	753,91	10,4	9,5	753,15	11,8	11,0	752,99	10,3	*8,6	752,73	9,0	*8,2	753,01	8,2	*8,0	12,1	3,3	Couv.; qq. éclaircies	S.E. faible.
10	755,60	8,5	8,4	756,44	10,0	9,5	757,16	9,8	9,2	758,57	9,1	9,4	759,95	8,6	»	760,46	7,4	»	10,5	8,0	Couvert	S. faible.
11	762,89	4,7	»	762,75	5,8	»	(1) 762,05	8,9	»	762,17	7,6	»	763,32	6,5	6,4	761,91	4,9	4,8	9,0	3,7	Brouillard	N. faible.
12	761,03	4,9	»	760,29	5,5	5,4	759,76	4,6	»	759,47	4,1	»	759,23	3,8	3,7	758,63	3,7	»	5,5	1,7	Couvert	E. faible.
13	756,65	4,8	4,9	755,70	5,2	5,4	754,92	5,8	5,6	755,05	5,6	5,6	754,99	4,8	5,4	754,86	4,3	4,4	5,8	3,5	Couvert	N.E. faible.
14	755,63	3,4	3,6	755,93	3,6	3,5	756,29	3,6	3,6	756,99	2,0	»	758,03	0,8	1,0	758,65	0,1	0,8	3,7	3,4	Couvert	N.E. faible.
15	760,47	—0,8	0,2	760,77	4,0	4,2	760,58	5,6	5,1	760,83	3,5	2,7	761,11	1,4	1,2	761,12	1,0	1,0	5,7	—1,6	Beau	E. faible.
16	761,97	2,8	2,8	761,55	3,7	3,6	761,25	4,0	4,0	761,44	3,8	4,2	761,65	3,7	4,0	761,40	3,8	3,9	4,1	1,1	Couvert	N.E. fort.
17	761,38	4,4	4,0	761,28	4,5	4,0	760,91	4,0	4,1	760,87	4,2	4,0	760,89	4,6	4,4	760,53	8,2	4,0	4,8	3,0	Couvert	N.N.E. faib.
18	759,91	4,2	4,4	759,05	5,7	5,0	758,11	6,7	6,0	758,10	7,0	6,3	757,60	7,0	6,5	757,46	7,1	6,0	7,0	1,4	Couvert	E.N.E. faib.
19	756,44	6,0	5,7	756,13	6,2	5,9	755,71	6,0	5,7	756,05	5,8	5,4	755,97	5,5	5,8	755,94	5,2	5,4	6,3	5,8	Couvert	N. faible.
20	755,98	5,3	*4,7	755,71	5,5	*3,2	755,46	5,8	*5,4	755,49	5,3	*5,1	755,63	5,3	5,4	755,52	5,2	5,5	5,9	5,0	Bruine	N.O. faib.
21	755,81	4,6	4,7	755,54	5,8	5,6	755,42	5,9	5,7	755,34	5,4	5,6	755,66	5,3	5,9	755,58	5,1	5,7	6,1	4,5	Couvert	S.S.O. faib
22	755,38	5,1	5,0	755,13	6,7	6,6	754,13	6,9	6,3	754,46	5,2	5,4	754,42	4,8	5,4	753,80	4,7	»	7,2	4,6	Nuages et soleil	S.S.E. faib
23	752,64	4,5	*4,4	752,03	5,8	5,4	751,74	5,9	*5,7	751,99	5,6	5,5	751,96	4,5	4,6	751,98	4,4	4,4	5,9	3,9	Couvert	E.S.E. faib
24	751,98	4,8	*4,6	751,21	6,4	*6,0	750,80	5,8	5,4	750,86	4,6	4,2	751,75	3,5	3,7	752,19	2,0	2,6	7,4	3,7	Couv.; brouill. humide	O.N.O. faib
25	754,94	3,0	»	756,38	3,5	»	756,92	4,0	»	757,97	3,6	»	759,65	3,1	3,2	760,78	1,4	1,2	4,1	1,9	Eclaircies	N.E. faible
26	761,61	—0,9	—1,0	760,97	1,0	0,7	759,71	2,1	1,7	759,56	1,0	0,6	758,73	0,1	0,0	757,89	—0,9	—0,9	2,3	—1,3	Très-beau	N.E. fort.
27	757,05	—0,8	—1,3	755,43	2,2	2,0	755,34	3,8	3,5	755,56	3,8	2,6	755,97	3,5	*3,3	755,88	3,8	4,3	3,9	—2,5	Beau; vapeurs	N.N.E. faib
28	756,66	4,5	4,1	756,79	5,2	4,7	756,82	4,5	4,1	757,73	2,6	2,4	758,50	1,2	1,4	758,84	—0,8	—0,6	5,4	—0,2	Cumulus; rares écl.	N.E. faible
29	759,49	—0,7	—0,9	759,46	0,5	0,1	758,65	1,0	0,7	758,77	1,4	1,5	758,62	1,4	2,2	758,31	1,5	1,8	1,9	—2,1	Couvert; brouillard	N.O. faible
30	757,67	3,2	»	757,49	5,2	4,8	757,25	6,4	5,8	757,75	5,5	4,8	758,47	3,4	3,2	758,82	2,5	2,4	7,4	—0,8	Nuageux; qq. éclairc.	O.S.O. faib

(1) Cette observation a été faite à 3 h. 30 m.

Quantité de pluie en millimètres tombée pendant le mois : Cour, 27mm,85; terrasse, 21mm,07.

NOTA. Les astérisques placés dans la colonne du thermomètre tournant indiquent que ce thermomètre, qui n'est, jusqu'à nouvel ordre, qu'un thermomètre d'essai, était mouillé par la pluie.

Pl. I.



Gravé par Dulos



MÉMOIRE SUR LA CHALEUR SPÉCIFIQUE DE QUELQUES CORPS SIMPLES ET SUR LES MODIFICATIONS ISOMÉRIQUES DU SÉLÉNIUM ;

Par M. V. REGNAULT.

Dulong et Petit ont énoncé, les premiers, cette loi physique remarquable : *Les chaleurs spécifiques des corps simples sont réciproquement proportionnelles à leurs poids atomiques*. Les expériences sur lesquelles ils avaient établi cette loi étaient peu nombreuses, et plusieurs d'entre elles se sont trouvées en contradiction, par suite des changements considérables que des analyses plus exactes et une connaissance plus complète des combinaisons chimiques ont apportés aux poids atomiques de quelques corps simples. Néanmoins les expériences nombreuses que j'ai faites, il y a quinze ans, sur tous les corps simples que j'ai pu me procurer en quantité suffisante, ont prouvé que la loi de Dulong et Petit doit être adoptée, non pas dans l'acception rigoureuse que ces célèbres physiciens lui avaient donnée, mais comme une loi approximative qui peut être invoquée utilement dans beaucoup de considérations scientifiques. En effet, d'après l'énoncé précis de la loi, le produit de la chaleur spécifique d'un corps simple par son poids atomique doit être un nombre constant; tandis que, dans mes expériences sur les corps solides, ce produit a varié de 36 à 41. Cette variation provient de ce que la capacité calorifique des corps, telle qu'elle est déterminée par nos expériences, comprend non-seulement la *chaleur spécifique atomique*, c'est-à-dire la quantité de chaleur qui est nécessaire pour élever la température de l'atome de 1 degré, mais encore la chaleur qui disparaît en opérant la dilatation du corps, ou dans les changements moléculaires qui amènent son ramollissement successif ou déterminent les variations de ses groupes cristallins. Ces effets secondaires absorbent des

quantités de calorique qui ne sont nullement réciproques aux poids atomiques des corps, et qui varient d'ailleurs, pour chacun d'eux, suivant les limites de température entre lesquelles on les observe.

Pour s'en convaincre, il suffit de comparer entre elles les chaleurs spécifiques de quelques corps simples, prises à des points très-différents de l'échelle thermométrique; on reconnaît immédiatement que leurs rapports changent sensiblement avec la température; et comme les poids atomiques restent les mêmes, il est évident que le produit de la chaleur spécifique par le poids atomique doit varier avec la température, inégalement pour chacun d'eux.

Enfin, la chaleur spécifique d'un même corps est souvent très-différente, suivant qu'on le considère à l'état solide, à l'état liquide ou à l'état gazeux. Ainsi, tandis que pour tous les corps simples solides que j'ai étudiés dans mes précédents Mémoires, le produit de la chaleur spécifique par le poids atomique varie entre 36 et 41; ce même produit n'est que de 24,0 pour les gaz simples qui, tels que l'oxygène, l'hydrogène et l'azote, s'éloignent peu de la loi de Mariotte; et il est de 29,5 pour le chlore et le brome gazeux, qui s'en écartent très-notablement (1). De plus, les gaz qui suivent à peu près loi de Mariotte conservent une capacité calorifique sensiblement constante aux différents points de l'échelle du thermomètre à air, tandis que cette capacité calorifique augmente rapidement avec la température pour tous les gaz qui s'écartent notablement de cette loi, comme le gaz acide carbonique. Cette dernière observation suffirait, à elle seule, pour démontrer que la loi de Dulong et Petit ne peut pas être admise comme une loi physique rigoureuse.

Quoi qu'il en soit, personne ne peut douter aujourd'hui que la loi de Dulong et Petit, quand on ne l'applique qu'à des corps simples considérés sous le même état physique,

---

(1) *Mémoires de l'Académie des Sciences*, tome XXVI.

ne puisse être d'un grand secours en chimie pour guider dans le choix des poids atomiques des corps simples, lorsque les considérations chimiques permettent d'en adopter plusieurs également probables. C'est en me fondant sur cette loi, que j'ai proposé de changer les poids atomiques des métaux alcalins et celui de l'argent, et de prendre des valeurs moitié de celles que les chimistes ont adoptées généralement. Ce changement, qui est d'accord avec l'isomorphisme, ne peut tarder à être adopté.

Convaincu de l'utilité d'obtenir, le plus promptement possible, les chaleurs spécifiques des corps simples qui n'ont pas encore été déterminées, je n'ai jamais négligé de faire des expériences lorsque je parvenais à me procurer l'un de ces corps en quantité suffisante et dans un état convenable de pureté. L'Exposition universelle qui a eu lieu à Paris cette année m'en a fourni une occasion favorable, en mettant à ma disposition des corps simples, souvent très-purs, et sur lesquels je n'avais pas encore expérimenté.

Ces nouvelles expériences ont été faites avec l'appareil et par les procédés que j'ai décrits dans mon premier Mémoire (*Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome LXXIII, page 20). La seule modification apportée à l'ancienne méthode a consisté dans l'évaluation de la correction qu'il faut apporter à l'élévation de température subie par le calorimètre pour tenir compte des perturbations apportées par les causes extérieures. Cette modification exerce d'ailleurs peu d'influence sur les résultats.

La manière de procéder était la suivante :

1°. On observait pendant 3 minutes la variation de température $\Delta\theta$ que subissait le calorimètre par l'effet des seules causes perturbatrices, l'eau étant continuellement agitée à l'aide d'un petit agitateur à palette faisant partie de l'appareil.

2°. Le calorimètre était amené vivement sous l'étuve, dans laquelle la petite corbeille renfermant la substance soumise

à l'expérience avait été préalablement élevée à une température bien déterminée et voisine de 100 degrés. On faisait descendre rapidement la corbeille dans l'eau du calorimètre, puis on ramenait celui-ci dans sa position primitive, au devant de la lunette horizontale qui servait à la lecture de son thermomètre. Une demi-minute était employée pour amener le calorimètre au-dessous de l'étuve et faire les dispositions nécessaires pour descendre la corbeille; pendant ce temps le calorimètre subissait une variation de température semblable à celle qui avait eu lieu, dans le même temps, pendant la première période. La descente de la corbeille n'exigeait que quelques secondes, et comme cette corbeille était immédiatement agitée, l'eau prenait, en moins d'une minute, sa température maximum, quand la substance était bon conducteur de la chaleur. A la fin de la 4e minute, le calorimètre était ramené à sa position première, et on pouvait en noter la température sur son thermomètre.

3°. On observait ensuite, de minute en minute, la température du calorimètre et celle du milieu ambiant jusqu'à la 7e minute.

4°. Enfin on notait la variation de température que le calorimètre subissait, sous l'influence des seules causes perturbatrices, pendant les trois minutes suivantes, c'est-à-dire de la 7e à la 10e.

Soient

A la valeur en eau du calorimètre avec ses appendices, c'est-à-dire la partie plongée du thermomètre, et le petit agitateur;

M le poids de la substance soumise à l'expérience;

p la valeur en eau de la corbeille;

T la température indiquée par le thermomètre de l'étuve, corrigée pour la portion de la colonne qui se trouve au dehors;

θ' la température du calorimètre à la fin de la septième minute,

$\Delta\theta$ l'élévation de température du calorimètre, observée entre la fin de la 3e minute et celle de la 7e;

$\Delta\theta'$ l'élévation qu'il aurait subie s'il n'avait pas été influencé par les causes perturbatrices extérieures;

c la chaleur spécifique inconnue de la substance;

on aura

$$(\mathrm{MC}+p)(\mathrm{T}-\theta')=\mathrm{A}\,\Delta\theta'.$$

Supposons que, pendant la première période de 3 minutes, la température du calorimètre soit inférieure à celle de l'air ambiant; il subira un réchauffement a. Si, pendant la dernière période de 3 minutes, cette température est, au contraire, supérieure à celle de l'air ambiant, le calorimètre se refroidira d'une quantité a'. On admettait que, de 3 minutes à $3\frac{1}{2}$ minutes, le calorimètre continuait à subir la même variation de température que dans les 3 minutes précédentes, et qu'il subissait une élévation de température de $\frac{a}{6}$. A $3\frac{1}{2}$ minutes, la corbeille était plongée dans le calorimètre; on supposait que de $3\frac{1}{2}$ minutes à 4 minutes, la température du calorimètre n'était pas influencée par les causes perturbatrices, parce que, pendant cette période, le calorimètre parcourait, à peu près complétement, sa variation de température. Depuis 4 minutes jusqu'à 7 minutes, la température ne changeait pas sensiblement, et l'on pouvait admettre que la perturbation produite par les causes extérieures était semblable à celle qui s'était montrée pendant les 3 minutes suivantes, c'est-à-dire de 7 à 10 minutes.

D'après cela, on aura

$$\Delta\theta'=\Delta\theta-\frac{a}{6}+a'.$$

Ce mode de procéder ne convient que pour les corps bons

conducteurs de la chaleur; pour les autres, il faut souvent un temps assez long pour que le thermomètre du calorimètre atteigne sa température stationnaire. Il est alors nécessaire de calculer le changement de température que les causes extérieures produisent pendant chaque minute. Si t et t' représentent ces températures ambiantes pendant les périodes initiale et finale de 3 minutes, on peut poser

$$\frac{a}{3} = A(\theta - t) + K,$$

$$\frac{a'}{3} = A(\theta' - t') + K,$$

A et K étant des constantes qui seront déterminées par ces expériences mêmes. La variation de température produite pendant chaque minute pour une température θ du calorimètre et une température extérieure t sera

$$A(\theta - t) + K.$$

Osmium.

Je dois à l'obligeance de M. Fremy l'osmium qui a servi à mes expériences; le métal était sous la forme de masses spongieuses, légèrement agrégées, d'un éclat métallique bleuâtre. Voici les données de trois expériences qui ont été faites :

	I.	II.	III.
M.........	60gr,63	55gr,60	55gr,37
p.........	2gr,258	2gr,258	2gr,258
T.........	97°,50	97°,49	98°,08
θ'.........	8°,50	6°,58	9°,00
$\Delta\theta'$.......	0°,76485	0°,75212	0°,72311
A.........	483gr,02	483gr,02	483gr,02
c.........	0,0310	0,0308	0,0301

Moyenne...... 0,03063

L'équivalent de l'osmium est 1244,2 d'après Berzélius, ce qui donne à l'acide osmique la formule OsO^5. Le pro-

duit de l'équivalent par la chaleur spécifique que nous venons de trouver est 38,109; il est donc compris entre les deux extrêmes 36 et 41 que nous avons rencontrés pour les autres corps simples. Ainsi la valeur trouvée pour la chaleur spécifique de l'osmium vient vérifier les formules que les chimistes donnent habituellement aux composés de ce métal.

Rhodium.

Le rhodium sur lequel j'ai expérimenté faisait partie de la belle exposition de MM. Desmoutis, Chapuis et C[ie], fabricants de platine; il formait un seul cylindre forgé, ressemblant par l'aspect au platine métallique. Dans l'expérience pour déterminer sa chaleur spécifique, ce cylindre était simplement attaché à un fil d'acier très-fin, dont la capacité calorifique pouvait être négligée.

M........	98^{gr},07	98^{gr},07	98^{gr},07
p........	»	»	»
T........	97°,52	97°,45	97°,40
θ'........	23°,34	19°,20	23°,25
$\Delta\theta'$.......	0°,9348	0°,9749	0°,9681
A........	422^{gr},54	422^{gr},54	422^{gr},54
c.........	0,05357	0,05368	0,05499

Moyenne........ 0,05408

D'après Berzélius, l'équivalent du rhodium est 652,1; le produit de l'équivalent par la chaleur spécifique est alors 35,26 : ce nombre est un peu plus faible que ceux qui ont été trouvés pour les autres corps simples; mais la différence est très-petite, et peut provenir de la présence d'une petite quantité de métal étranger, probablement d'iridium.

Iridium.

J'ai déjà donné dans mon premier Mémoire sur la chaleur spécifique des corps simples quelques expériences sur un échantillon d'iridium qui m'avait été prêté par

M. de Meyendorff. J'avais trouvé pour la chaleur spécifique 0,03683 qui, multiplié par l'équivalent 1233,2 généralement admis, donnait 45,43. Ce nombre étant beaucoup trop fort, j'avais supposé que le métal était impur.

Le nouvel échantillon sur lequel j'ai opéré provenait de l'exposition de MM. Desmoutis, Chapuis et Cie; il formait la moitié d'un disque fortement agrégé par la percussion et pesait 509^gr,21. Dans l'expérience, le métal était attaché à un fil fin d'acier.

M......	509^gr,21	509^gr,21	509^gr,21	509^gr,21
p.......	»	»	»	»
T.......	97°,87	97°,15	97°,81	97°,47
θ'......	22°,34	21°,64	24°,15	24°,59
Δθ'.....	3°,3808	3°,1787	3°,2494	3°,1620
A......	422^gr,54	422^gr,54	422^gr,54	422^gr,54
c.......	0,03703	0,03570	0,03649	0,03597

Moyenne......... 0,0363

Cette valeur diffère très-peu de celle que j'ai trouvée sur l'iridium de M. de Meyendorff. Le produit de la chaleur spécifique par le poids atomique est 44,76, qui ne se trouve pas compris entre les limites de variation que nous avons reconnues pour les autres corps simples. Cette anomalie peut s'expliquer de deux manières : ou le métal est impur, ou son poids atomique est inexact. Si le métal n'est pas pur, ce qui paraît probable d'après la faible densité que je lui ai trouvée, il ne peut être mélangé qu'avec du palladium, du rhodium ou du ruthénium; car le platine et l'osmium ne changeraient pas sa chaleur spécifique, puisqu'ils ont sensiblement le même poids atomique. Il est peu probable que ce soit du palladium, à cause des propriétés chimiques de ce dernier métal, et de la nature du minerai qu'on emploie à la préparation de l'iridium. Ce ne peut être que du rhodium, ou du ruthénium, dont les poids atomiques ne sont que la moitié de celui du pla-

tine, ou quelque métal encore inconnu qui serait dans le même cas. Il est à désirer que les chimistes qui s'occupent en ce moment de l'étude des métaux qui accompagnent le platine, veuillent bien porter leur attention sur ce point.

Aluminium.

L'aluminium que j'ai employé pour mes expériences avait été préparé par M. Deville; il avait été coulé sous forme de quatre lingots.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
M...	147gr,80	147gr,80	147gr,80	147gr,80	147gr,80	147gr,80
p....	2gr,335	2gr,335	2gr,335	2gr,335	2gr,335	2gr,335
T...	97°,54	97°,33	97°,21	96°,82	97°,59	97°,76
θ'...	25°,81	28°,07	24°,02	26°,18	23°,92	22°,68
Δθ'..	5°,5197	5°,3866	5°,6361	5°,4628	5°,6974	5°,7821
A...	422gr,54	422gr,54	422gr,54	422gr,54	422gr,54	422gr,54
c....	0,20471	0,20800	0,20436	0,20581	0,20581	0,20490

Moyenne:....... 0,20556

Le produit de cette chaleur spécifique par l'équivalent 170,98, que l'on donne ordinairement à l'aluminium, est 35,15. Ce nombre est un peu plus faible que les produits analogues obtenus pour les autres corps simples; mais cela tient à ce que le métal sur lequel j'ai opéré était loin d'être pur. En effet, d'après l'analyse que M. Salvétat a bien voulu en faire à ma prière, ce métal renfermait :

Silicium....................	2,87
Fer.....................	2,40
Cuivre....................	6,38
Plomb....................	traces.
Aluminium (par différence)...	88,35
	100,00

On peut calculer, très-approximativement, la chaleur

spécifique de l'aluminium pur, d'après celle que nous venons de trouver pour le métal impur, et d'après les chaleurs spécifiques des métaux qui lui sont alliés; seulement il faut faire une hypothèse sur la chaleur spécifique du silicium, qui n'a jamais été déterminée. Nous supposerons qu'elle est de 0,1425, parce que le produit de cette chaleur spécifique par l'équivalent 266,7 du silicium est 38. Mais cela suppose que la formule de l'acide silicique est SiO^3, ce qui est loin d'être démontré. Quoi qu'il en soit, l'erreur qui résulterait de la fausseté de cette hypothèse serait peu importante pour l'objet qui nous occupe. On trouve ainsi pour la chaleur spécifique de l'aluminium pur 0,2181, et le produit de ce nombre par l'équivalent de l'aluminium est 37,29 qui rentre parfaitement dans les limites assignées.

Ainsi la valeur que nous venons de trouver pour la chaleur spécifique de l'aluminium confirme parfaitement la formule Al^2O^3 que les chimistes ont été conduits à adopter pour l'alumine, d'après l'isomorphisme de cette substance avec le sesquioxyde de fer.

J'ai réussi, depuis, à me procurer de l'aluminium plus pur qui avait été préparé par M. Rousseau; il ne renfermait que des traces de silicium et 2 pour 100 de fer métallique. Deux déterminations que j'en ai faites de la chaleur spécifique ont donné les résultats suivants :

M........	134gr,81	124gr,595
p.........	2gr,030	2gr,030
T........	97°,44	97°,31
θ'........	15°,51	13°,71
Δθ'.......	5°,9445	5°,6308
A.........	422gr,54	422gr,54
c.........	0,21236	0,21212
Moyenne.......		0,21224

Si l'on tient compte des 2 pour 100 de fer que le métal renferme, on trouve pour la chaleur spécifique de l'alumi-

nium pur 0,2143, et le produit de cette chaleur spécifique par l'équivalent est 36,64.

Cobalt.

L'exposition de MM. Johnson et Matthey, de Londres, renfermait de beaux échantillons de cobalt et de nickel; j'en ai profité pour faire quelques nouvelles déterminations de leur chaleur spécifique. Malheureusement, les deux métaux étaient encore carburés, principalement le nickel.

M........	$218^{gr},29$	$218^{gr},29$
T........	$97^{\circ},84$	$97^{\circ},83$
θ'........	$25^{\circ},90$	$21^{\circ},80$
$\Delta\theta'$.......	$4^{\circ},3861$	$4^{\circ},6110$
A........	$422^{gr},54$	$422^{gr},54$
c........	0,10686	0,10706
Moyenne.......	0,10696	

Le produit de cette chaleur spécifique par le poids atomique 369 donne 39,47. Cette chaleur spécifique est probablement un peu trop forte; elle est d'ailleurs identique avec celle que j'ai trouvée pour le cobalt dans mes premières expériences.

Nickel.

Dans mes anciennes expériences, j'avais trouvé pour le nickel préparé par la calcination de l'oxalate en vase clos la chaleur spécifique 0,1086. Mes nouvelles expériences ont donné une valeur peu différente; mais le nickel de M. Johnson était très-carburé, comme il était facile de le reconnaître en le dissolvant dans l'acide chlorhydrique.

M........	$229^{gr},78$	$229^{gr},78$
T........	$97^{\circ},92$	$97^{\circ},93$
θ'........	$21^{\circ},41$	$20^{\circ},46$
$\Delta\theta'$......	$5^{\circ},0295$	$5^{\circ},0854$
A........	$452^{gr},54$	$422^{gr},54$
c........	0,1110	0,1109
Moyenne.......	0,11095	

Le produit de cette chaleur spécifique par le poids atomique 369,7 qu'on donne ordinairement au nickel est 41,00. Il est probable que la chaleur spécifique du nickel pur est notablement moindre, et qu'elle ne dépasse pas 0,103.

Sodium.

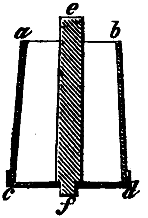
Mes premières recherches sur la capacité calorifique des composés binaires et des sels formés par les métaux alcalins ont montré qu'il fallait diviser par 2 les poids atomiques qui sont adoptés jusqu'ici par les chimistes (*Annales de Chimie et de Physique*, 3[e] série, t. I, p. 192 et suivantes). Des recherches directes sur le potassium métallique m'ont conduit, depuis, à la même conclusion (*Annales de Chimie et de Physique*, 3[e] série, t. XXVI, p. 266). Il était important de vérifier ce résultat sur le sodium métallique, que l'on se procure aujourd'hui si facilement dans un grand état de pureté, et dont la manipulation ne présente pas les mêmes difficultés que celle du potassium. M. Liebig m'avait envoyé, il y a environ six ans, une certaine quantité de sodium qu'il avait fait préparer exprès pour cet usage dans son laboratoire de Giessen; mais des occupations diverses m'avaient empêché de faire l'expérience jusqu'ici. J'ai fait mes déterminations sur le sodium de M. Liebig, qui s'était conservé parfaitement intact dans des tubes fermés à la lampe, et sur du sodium préparé récemment par M. Rousseau.

En cassant les tubes qui contenaient le sodium de M. Liebig, j'ai pu constater que le métal y présentait deux états physiques bien distincts. Dans les uns, le sodium était parfaitement malléable, se laissait plier dans tous les sens sans casser, et n'offrait aucune trace de cristallisation. Dans les autres, au contraire, le métal était extrêmement cassant, et il présentait dans sa cassure des dodécaèdres pentagonaux de la plus parfaite régularité. Ces dodécaèdres se détachaient même de la masse avec la plus grande faci-

lité, et ils offraient alors les cristaux les plus complets, dont le diamètre dépassait quelquefois 3 millimètres. Cette différence d'état tient probablement à la présence d'une petite quantité de potassium.

J'ai coulé le sodium fondu sous l'huile de naphte dans un moule en laiton, *fig.* 1. Ce moule se compose d'un man-

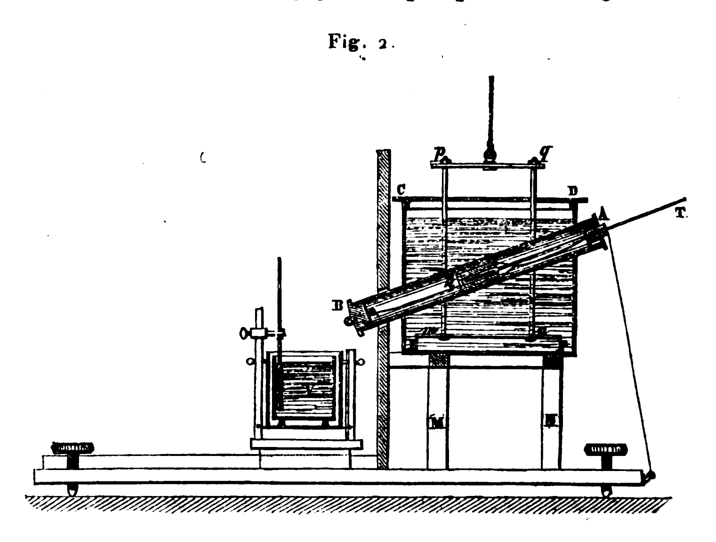
Fig. 1.



chon *abcd* légèrement conique, sur lequel on visse un fond *cd* percé d'un trou central *f*. On engage dans ce trou une tige pleine, également conique. La matière fondue est coulée dans l'espace annulaire; quand elle s'est solidifiée par le refroidissement, on dévisse le fond *cd*, on fait sortir la matière, ainsi que la tige *ef*, et l'on obtient le sodium sous forme d'un cylindre percé suivant son axe. Le cylindre de sodium était essuyé vivement après son refroidissement; on en coupait la surface supérieure qui avait séjourné au contact de l'air, et on enveloppait immédiatement le cylindre dans une feuille d'étain dont on avait déterminé préalablement le poids. On pouvait ensuite le peser à son aise, et disposer l'expérience pour obtenir la capacité calorifique. J'ai cru nécessaire de la déterminer pour des températures inférieures à 0 degré, afin d'éviter les anomalies provenant du ramollissement successif que le sodium éprouve à des températures plus élevées.

Pour amener la substance à une température uniforme, et susceptible d'une détermination précise, je me suis servi de l'appareil représenté *fig*. 2, lequel peut servir également

Fig. 2.



pour des températures élevées. Cet appareil se compose d'une cuve oblongue CDEF, portée sur un support MN. Un tube incliné AB, en laiton, traverse cette cuve, et ses deux extrémités ouvertes débouchent à l'extérieur. C'est au milieu de ce tube que l'on maintient la substance que l'on doit porter à une température déterminée. Dans le cas présent, le cylindre de sodium K se trouvait fixé à deux fils de soie qui traversaient les deux orifices du tube AB, et étaient maintenues par les deux obturateurs qui les fermaient. Un thermomètre T dont le réservoir vient se loger dans le trou central du cylindre de sodium est engagé au moyen d'un bouchon dans l'obturateur A. On remplit la cuve d'un mélange de glace pilée et de chlorure de calcium cristallisé et l'on agite continuellement ce mélange. La température descend successivement, mais elle demande beaucoup de

temps pour atteindre son minimum, qui reste ensuite stationnaire pendant 10 ou 15 minutes. C'est ce moment que l'on choisit pour faire l'expérience calorimétrique.

On plaçait dans le calorimètre V une quantité déterminée d'huile de naphte qui avait été préalablement distillée sur du sodium métallique. Mais il fallait connaître la valeur en eau du calorimètre ainsi disposé. A cet effet, j'ai fait sur ce calorimètre la détermination de la capacité calorifique du plomb, entre la température ambiante et celle de l'ébullition de l'eau. Comme la chaleur spécifique du plomb est connue entre ces limites de température, il était facile de déduire de l'expérience la valeur calorifique en eau de notre calorimètre rempli d'huile de naphte. Voici les résultats de deux expériences qui ont été faites ainsi :

Poids du plomb...........	636gr,45	636gr,45
Chaleur spécifique du plomb.	0gr,03140	0gr,03140
T.....................	96°,77	97°,076
θ'.....................	14°,165	15°,085
$\Delta\theta'$.....................	10°,1691	10°,1691
Log A..................	2,2071712	2,2104166

Moyenne de log A = 2,2087939

J'ai voulu vérifier cette valeur par une expérience faite sur la même masse de plomb refroidie dans un mélange réfrigérant; j'ai obtenu ainsi

P	636gr,45
T........	— 28°,030
θ'........	+ 6°,31
$\Delta\theta'$......	4°,2795
Log A	2,1994784

J'ai admis que la chaleur spécifique du plomb entre — 28 degrés et les températures ambiantes était 0,0310.

Nous avons trouvé, en effet,

Entre + 15° et 98°..... 0,03140 (1)
Entre − 78° et + 10°..... 0,03065 (2)

et l'on peut admettre la moyenne 0,0310, comme s'appliquant aux températures comprises entre — 28 et + 7 degrés.

La valeur de log A, donnée par cette expérience, est un peu plus faible que celle qui a été fournie par les deux premières. J'ai adopté la moyenne des trois valeurs, savoir : 2,2056887.

Voici maintenant les résultats que j'ai obtenus sur le sodium :

	Sodium de M. Liebig.		Sodium de M. Rousseau.	
	I.	II.	III.	IV.
Poids du sodium.	58gr,918	58gr,918	56gr,580	56gr,580
Poids de la feuille d'étain......	2gr,152	2gr,152	2gr,700	2gr,700
T............	−34°,573	−30°,126	−29°,276	−21°,628
θ'............	4°,7121	5°,0756	7°,242	7°,041
Δθ'...........	4°,2787	3°,9356	3°,7913	3°,0315
c.............	0,29480	0,30267	0,29205	0,29742

Chaleur spécifique de l'étain... 0,0562

Les expériences nos II et IV ont été faites sur les cylindres de sodium qui avaient servi aux expériences nos I et III. A cet effet, immédiatement après la sortie du sodium de l'huile de naphte, on développait la feuille d'étain, on l'essuyait vivement avec du papier joseph, ainsi que le métal lui-même, et l'on replaçait immédiatement le cylindre dans le tube enveloppé du mélange réfrigérant. Les expériences nos III et IV sont moins précises que les nos I et II, d'abord parce que le métal avait subi une altération plus profonde au contact de l'air, et ensuite parce que le mé-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome LXXIII, page 40.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXVI, page 273.

lange réfrigérant ayant pris sa marche ascendante de température, le thermomètre, au moment de l'expérience calorimétrique, ne marquait qu'un minimum relatif qui ne persistait pas, et qui s'appliquait moins exactement à toute la masse de métal que le minimum absolu et stationnaire auquel on avait fait les déterminations n^os I et III. Il est donc convenable de ne prendre la moyenne qu'entre les n^os I et III; ce qui donne pour la chaleur spécifique du sodium métallique 0,2934.

Le produit de cette chaleur spécifique par le poids atomique 287,2 que les chimistes admettent pour ce métal, est 84,2; mais le produit par la moitié 143,6 de ce poids atomique est 42,1. Ce dernier produit rentre, seul, dans les limites de variation que nous avons reconnues pour les autres corps simples. Il est donc évident que le poids atomique du sodium est 143,6, et que la formule de la soude doit être écrite Na^2O et non NaO.

On admet que le point de fusion du sodium se trouve à environ 90 degrés. J'ai voulu le déterminer avec exactitude. J'ai versé du sodium fondu dans un large tube de verre, j'ai plongé dans le métal fondu un thermomètre à mercure, et j'ai suivi la marche de son refroidissement. Dans plusieurs expériences, le thermomètre est devenu stationnaire à une température qui, corrigée pour la portion de la tige qui ne plongeait pas dans le métal, correspondait rigoureusement à 97°,63. La température stationnaire qui s'établit pendant la cristallisation du sodium liquide, est donc de 97°,63, et c'est le seul élément de ce genre qui soit susceptible d'une détermination précise.

Potassium.

Je n'ai pas cru utile de faire de nouvelles déterminations de la chaleur spécifique du potassium; les expériences consignées (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXVI, page 266) suffisent aux conclusions que l'on

peut en tirer pour le poids atomique du métal. Comme le potassium subit un ramollissement successif avec la température, sa chaleur spécifique en éprouve une augmentation notable, et sa valeur doit être trouvée notablement trop forte. Mais j'ai fait quelques expériences pour déterminer exactement le point de fusion de ce métal, que les Traités de Chimie placent généralement vers 55 degrés.

Du potassium préparé par M. Rousseau a été fondu dans un gros tube de verre sous l'huile de naphte. Après la solidification du métal, on a enlevé la presque totalité de l'huile, et l'on a plongé le réservoir d'un thermomètre au milieu du métal amené de nouveau à l'état liquide et chauffé au delà de 100 degrés. On a suivi la marche du refroidissement de ce thermomètre, le tube étant maintenu dans l'air ambiant. Dans une première expérience, le thermomètre n'a montré d'arrêt nulle part; il est descendu graduellement de 100 à 20 degrés. Mais en construisant graphiquement la courbe du refroidissement, il était facile de reconnaître que la courbe changeait complétement de forme vers 55 degrés, ses ordonnées subissant, à partir de ce point, une diminution beaucoup moins rapide. J'ai recommencé alors l'expérience, en imprimant au thermomètre une petite agitation qui avait pour objet de vaincre l'inertie moléculaire et de faire reconnaître la diminution de fluidité. Le thermomètre est descendu ainsi régulièrement jusqu'à la division 325 de son échelle, puis il est remonté brusquement à 327,2, s'y est maintenu pendant quelques secondes, puis a repris sa marche descendante, quoique plus lentement qu'auparavant. La fluidité du métal a diminué successivement; sa consistance était butyreuse vers 300 divisions, mais ce n'est que vers 280 divisions qu'il n'a plus été possible de remuer le thermomètre.

Les $327^d,2$ du thermomètre, corrigées pour la portion de la tige non plongée, correspondent à $55^o,43$. On peut conclure de là que la température à laquelle la tendance à

la cristallisation commence à l'emporter, dans le potassium liquide, est de 55°,43, mais qu'elle agit trop peu énergiquement pour combattre le refroidissement et amener une température stationnaire, comme cela arrive pour le sodium et, en général, pour les corps qui se solidifient plus brusquement.

Voici, du reste, la série des températures que j'ai observées; on peut construire la courbe graphiquement, en prenant le temps pour abscisse et la température pour ordonnée, et reconnaître alors l'influence que la chaleur dégagée successivement par la solidification a eue sur la marche du refroidissement :

0'.....	75°,42		6 ½...	50°,60	0°,86
0 ½...	71,25	4°,17	7.....	49,60	1,00
1	67,48	3,77	7 ½...	48,62	0,98
1 ½...	63,98	3,50	8.....	47,53	0,99
2.....	60,61	3,37	8 ½ ..	46,45	1,08
2 ½...	57,70	2,91	9.....	45,25	1,20
3.....	55,24	2,46	9 ½...	44,00	1,25
3 ¼...	55,43	»	10.....	42,80	1,20
3 ½...	55,10	0,33	10 ½...	41,52	1,28
4.....	54,37	0,73	11.....	40,28	1,24
4 ½...	53,74	0,63	11 ½...	39,00	1,28
5.....	52,99	0,75	12.....	37,72	1,28
5 ½...	52,25	0,74	12 ½...	36,50	1,22
6.....	51,46	0,79	13. ...	35,32	1,18

On voit par ce tableau que la vitesse a été en diminuant régulièrement jusqu'à la troisième minute, comme cela doit être d'après la loi de Newton, puisque la quantité de chaleur perdue est proportionnelle à l'excès de température du corps sur le milieu ambiant. A partir de la troisième minute, la chaleur dégagée par la solidification a commencé à troubler la loi du refroidissement ; un point singulier se montre sur la courbe, et celle-ci est troublée dans sa marche

première jusqu'à la treizième minute, où l'on a cessé d'observer. Ainsi, lorsque le potassium a atteint la température de 35 degrés dans son refroidissement après liquéfaction, il n'a pas encore dégagé complétement sa chaleur latente de fusion (1).

Lithium.

Il y aurait un grand intérêt à connaître la chaleur spécifique du lithium, parce qu'on pourrait décider ainsi si le lithium doit être rangé parmi les métaux alcalins avec le sodium et le potassium, ou s'il convient de le placer parmi les métaux des terres alcalines, avec le barium et le calcium; en d'autres termes, si la formule de la lithine doit être écrite Li^2O ou Li O. M. Bunsen a donné, dernièrement, un procédé très-commode pour préparer le lithium par électrolyse. J'ai essayé ce procédé, et il m'a parfaitement réussi; mais il m'eût été difficile de préparer avec le chlorure de lithium que j'ai pu me procurer, la quantité de métal nécessaire pour en déterminer exactement la capacité calorifique. J'ai préféré opérer d'abord sur le chlorure de lithium, avec l'intention de me servir plus tard du métal lui-même, si je réussissais à en préparer une quantité suffisante.

Le chlorure de lithium a été préparé avec le carbonate de lithine qui se trouvait dans l'exposition de M. Batka, de Prague. Le carbonate a été lavé d'abord à l'eau froide, puis dissous dans l'acide chlorhydrique; on a évaporé la dissolution à sec, et l'on a traité à chaud par de l'alcool concentré. La matière s'est dissoute presque en totalité. La liqueur

---

(1) J'ai déterminé, de la même manière, les températures stationnaires qui s'établissent pendant la cristallisation du soufre et de l'iode après leur fusion. Pour ces deux corps le thermomètre s'arrête brusquement, et reste stationnaire pendant un grand nombre de minutes.

J'ai trouvé ainsi :

Pour la température de cristallisation du soufre.	113°,60
Pour la température de cristallisation de l'iode.	113°,58

Ces deux températures sont sensiblement identiques.

filtrée a été évaporée de nouveau, et l'on a fondu le chlorure de lithium dans un creuset d'argent. La matière liquide a été versée dans le petit moule en laiton, d'où on l'a fait sortir, après son refroidissement, sous la forme d'un cylindre percé suivant son axe. Comme le chlorure de lithium est au moins aussi déliquescent que le chlorure de calcium, je l'ai enveloppé immédiatement dans une feuille d'étain, et je l'ai suspendu dans l'étuve aux chaleurs spécifiques. L'expérience calorimétrique a été faite en plaçant de l'huile de naphte dans le calorimètre. Voici les résultats que j'ai obtenus ainsi :

Chlorure de lithium..	62gr,030	82gr,100
Étain.............	2gr,155	2gr,365
T.................	96°,69	97°,01
θ'.................	12°,88	13°,79
$\theta\Delta'$.................	8°,9338	11°,6339

Je n'ai pas cherché à déterminer directement la chaleur spécifique du chlorure de lithium, d'après la quantité de chaleur prise par le calorimètre chargé d'huile de naphte. J'ai préféré la comparer, immédiatement, à celle du chlorure de sodium placé exactement dans les mêmes conditions. J'ai donc coulé du chlorure de sodium fondu dans le même moule; je l'ai enveloppé d'une feuille d'étain, et j'ai déterminé sa capacité calorifique avec le calorimètre chargé de la même quantité d'huile de naphte. Voici le tableau des résultats :

Chlorure de sodium.	79gr,410	69gr,330
Étain............	1gr,895	1gr,525
T...............	98°,09	97°,31
θ'...............	13°,28	15°,85
$\Delta\theta'$	8°,7369	7°,3532

La chaleur spécifique du chlorure de sodium a été trouvée égale à 0,21401 dans mes anciennes expériences (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. I, p. 154). En introduisant cette valeur dans les deux déterminations dont

je viens de rapporter les éléments, on peut calculer la valeur en eau du calorimètre chargé d'huile de naphte; on trouve ainsi :

D'après l'expérience n° I..	166,03
D'après l'expérience n° II..	166,44
Moyenne.......	166,24

Les deux expériences sur le chlorure de lithium, calculées avec cet élément, donnent pour la chaleur spécifique de ce corps :

D'après l'expérience n° I...	0,28096
D'après l'expérience n° II..	0,28331
Moyenne......	0,28213

Le produit de cette chaleur spécifique par le poids atomique 524,90 que l'on attribue ordinairement au chlorure de lithium est 148,09. Or nous avons trouvé pour ce produit, dans les chlorures R^2Cl^2,

Avec le chlorure de sodium....	156,97
Avec le chlorure de potassium.	161,19

Le nombre que nous obtenons pour le chlorure de lithium est sensiblement plus faible; mais la différence est dans le sens que l'on pouvait prévoir, car on remarquera qu'en général, *pour les corps de même composition chimique, le produit de la chaleur spécifique par le poids atomique est d'autant plus faible, que le poids atomique est moins élevé.*

D'ailleurs pour les chlorures de la formule $R\,Cl^2$ ce produit est

Pour le chlorure de calcium...	114,72
Pour le chlorure de barium....	116,44

Je crois pouvoir conclure de là que la formule du chlorure de lithium est $R^2\,Cl^2$, et que le lithium doit être rangé

dans les métaux alcalins et non parmi ceux des terres alcalines. Néanmoins, comme le produit de la chaleur spécifique par le poids atomique est notablement plus faible pour le chlorure de lithium que pour les chlorures de potassium et de sodium, il serait utile de confirmer cette conclusion par la détermination de la chaleur spécifique du métal isolé; je ne manquerai pas de le faire, si je réussis à me le procurer en quantité suffisante.

Tellure.

J'ai fait, anciennement, quelques déterminations de la chaleur spécifique du tellure, en réunissant les divers échantillons qui se trouvaient dans les collections et chez les marchands de produits chimiques de Paris. J'ai trouvé ainsi le nombre 0,05155 qui, multiplié par 806,5 équivalent du corps, donne le produit 41,57. Ce produit est un peu plus fort que celui que l'on trouve généralement pour les corps simples dont on ne peut suspecter la pureté.

L'exposition autrichienne présentait de beaux échantillons de tellure qui avaient été préparés à la Monnaie de Vienne par M. Alexandre Lœwe. Je n'ai pas laissé échapper l'occasion de faire quelques nouvelles expériences sur un produit que j'avais lieu de croire plus pur que celui qui avait servi à mes premières expériences. Une notice publiée par M. Lœwe indique les procédés de préparation qu'il a suivis. Je les résumerai ici très-brièvement.

Le minerai est le tellurure auroplombifère de Offenbanya en Transylvanie, qui renferme moyennement, sur 100 parties, 3 parties d'or, 5 de tellure, 30 de plomb à l'état de sulfure, et une gangue quartzeuse. Ce minerai, réduit à l'état de schlich, a été traité par l'acide chlorhydrique étendu pour dissoudre les carbonates, puis attaqué dans une cuve en plomb par l'acide sulfurique concentré, qui a transformé la galène en sulfate de plomb insoluble et dissous le tellure à l'état de sulfate d'oxyde de tellure. La liqueur, cla-

rifiée par le repos, est reçue dans une autre cuve en plomb renfermant de l'eau additionnée d'acide chlorhydrique pour éviter la séparation de l'oxyde de tellure.

On peut séparer le tellure de cette dissolution au moyen du zinc métallique; mais alors il est très-impur, parce qu'il se dépose avec tous les métaux précipitables par le zinc et se trouve d'ailleurs mêlé avec ceux que le zinc renferme lui-même. Il vaut mieux opérer cette précipitation par le gaz acide sulfureux; le tellure pulvérulent est ensuite fondu en un seul culot dans un creuset.

Pour obtenir le tellure chimiquement pur, il faut distiller au milieu d'un courant d'hydrogène le tellure précipité par l'acide sulfureux. On le fond ensuite dans un creuset. Le tellure forme ainsi un culot d'un éclat métallique d'autant plus blanc qu'il est plus pur, et présentant à sa surface des ramifications cristallines en feuilles de fougère, semblables à celles qu'offre habituellement l'antimoine. Sa densité, d'après M. Lœwe, est 6,18.

J'ai fait des expériences, successivement, sur le tellure simplement précipité par l'acide sulfureux, puis sur le tellure distillé dans un courant d'hydrogène.

Tellure non distillé.

M .	167gr,34	167gr,34	167gr,34	167gr,34
T. . .	97°,57	98°,21	98°,17	98°,06
θ'. . .	20°,00	21°,48	22°,27	20°,66
$\Delta\theta'$.	1°,5988	1°,5680	1°,5505	1°,5752
A. . .	422gr,54	422gr,54	422gr,54	422gr,54
C. . .	0,05205	0,05160	0,05158	0,05136

Moyenne. . 0,05165 (qui est identique avec celle que j'avais trouvée dans mes premières expériences).

Le produit de la chaleur spécifique par le poids atomique 806,5 est 41,65.

Tellure distillé.

M........	$148^{gr},15$	$148^{gr},15$
T........	$98^{o},28$	$98^{o},33$
θ'........	$17^{o},88$	$18^{o},92$
$\Delta\theta'$.......	$1^{o},3384$	$1^{o},3191$
A.........	$422^{gr},54$	$422^{gr},54$
C........	0,04748	0,04727
Moyenne......	0,04737	

Le produit de la chaleur spécifique par le poids atomique est 38,20.

C'est ce dernier résultat qui doit être admis ; on voit qu'il se trouve compris entre les limites de variation que nous avons trouvées pour les corps simples bien purs.

Sélénium.

J'ai déterminé, anciennement, la chaleur spécifique du sélénium, en réunissant les échantillons qui se trouvaient alors dans les diverses collections de Paris. La matière était sous forme de petites baguettes ou en médaillons à l'effigie de Berzélius. J'ai trouvé ainsi pour cette chaleur spécifique le nombre 0,08371 qui, multiplié par le poids atomique 491, donne le produit 41,097.

L'exposition de M. Batka de Prague présentait une assez grande quantité de sélénium ; je saisis cette occasion pour faire quelques nouvelles expériences qui m'ont conduit à reconnaître plusieurs propriétés curieuses de ce corps. Ce sélénium n'est pas tout à fait pur, il renferme environ 2 pour 100 de tellure ; mais cette quantité est trop petite pour modifier les propriétés physiques du corps. Voici, du reste, les résultats de l'analyse que M. Salvétat en a faite :

Tellure.................	2,25
Soufre................	traces.
Sélénium (par différence)..	97,75
	100,00

Berzélius décrit ainsi les propriétés physiques du sélénium (seconde édition de la traduction française, tome II, page 189) :

« Quand le sélénium se refroidit, après avoir été distillé, il prend une surface miroitante de couleur foncée, tirant sur le brun rougeâtre, et un éclat métallique qui ressemble assez à celui de l'hématine polie. Sa cassure est conchoïde, vitreuse, d'un gris plombé et douée de l'éclat métallique. Lorsqu'on le laisse refroidir très-lentement après l'avoir fondu, sa surface devient inégale, grenue, d'un gris plombé, et cesse d'être miroitante. Sa cassure est à grain fin, mate, et la masse ressemble parfaitement à un fragment de cobalt métallique. La fusion, suivie d'un prompt refroidissement, détruit cette apparence et donne au sélénium les caractères que j'ai indiqués d'abord.... Quand on réduit le sélénium en poudre, celle-ci devient d'un rouge foncé, mais elle a beaucoup de tendance à s'agglomérer sur quelques points : le frottement du pilon lui donne du poli et la rend grise, comme il arrive quand on pulvérise le bismuth et l'antimoine. Le sélénium en couches minces est transparent et doué d'une belle couleur rouge de rubis foncé. Il se ramollit à la chaleur, devient demi-fluide à + 100 degrés et entre en pleine fusion à quelques degrés au-dessus. Il reste longtemps mou en se refroidissant et peut alors, comme la cire d'Espagne, être tiré en fils minces et très-flexibles, qui, lorsqu'on les aplatit un peu, en ayant soin de les conserver minces, montrent mieux que toute autre forme la transparence du sélénium. Ces fils sont à la lumière réfléchie gris et doués de l'éclat métallique; vus à travers le jour, transparents et d'un rouge de rubis.... J'ai trouvé son poids spécifique variant entre 4,30 et 4,32. Un refroidissement lent et une cassure grenue n'influent point sur sa densité. »

D'après M. Sacc (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXI, p. 120), le sélénium se ramollit à 200

degrés et fond complétement à 250 degrés. Refroidi, il commence à devenir visqueux à 150 degrés; à 200 degrés il cesse de s'attacher à la boule du thermomètre; il se prend sur les bords du vase à 155 degrés et se solidifie complétement à 150 degrés; d'où l'on pourrait conclure que son point de fusion est 200 degrés et celui de solidification 150 degrés. Néanmoins, comme ce dernier ne peut pas être fixé avec précision parce que le sélénium reste longtemps pâteux, il est à croire que le point de solidification du sélénium est placé à 200 degrés, comme son point de fusion, et qu'il est représenté par le moment où le sélénium fondu cesse d'adhérer à la boule du thermomètre qui y est plongé.

Les caractères que ces deux chimistes assignent au sélénium sont peu précis. Les expériences que j'ai pu faire sur une masse de sélénium pesant environ 250 grammes m'ont permis de les mieux fixer (1).

Le sélénium existe, en effet, sous deux modifications isomériques : la *modification vitreuse* et la *modification métallique*. Sous ces deux états, le sélénium présente des propriétés physiques très-distinctes, et le passage de l'un à l'autre est accompagné de phénomènes très-curieux qu'il est facile de mettre en évidence.

Lorsqu'on fond du sélénium jusqu'à l'état de liquidité parfaite, et qu'on le verse dans une rigole formée par une lame mince de laiton ou dans un tube de verre, il se solidifie sous la forme d'une masse noire, à surface brillante, dont la cassure ressemble complétement à celle d'un verre

(1) Au moment de la rédaction de ce Mémoire, je ne connaissais pas d'autres recherches sur le sélénium que celles que je viens de relater. J'ai eu connaissance depuis d'un Mémoire, lu par M. Mitscherlich, à l'Académie de Berlin, en juin 1855, c'est-à-dire à l'époque où je m'occupais de mes expériences. Une traduction de ce Mémoire est imprimée dans ce cahier des *Annales*. On y voit que M. Rittorf avait reconnu, avant moi, que le sélénium dégage de la chaleur au moment de sa transformation moléculaire; mais la quantité de chaleur qu'il indique est bien inférieure à celle que j'ai trouvée dans mes expériences. J'ai cru néanmoins devoir conserver ma rédaction primitive, qui présentait mes expériences dans l'ordre où je les avais exécutées.

noir ou à de l'obsidienne, et qui ne présente aucunement l'aspect métallique. Cette masse vitreuse présente par transparence une couleur d'un rouge rubis sur des esquilles très-minces. Sa poussière reste grise sous le pilon, et la couleur rouge ne se développe que quand on frotte le pilon sur une feuille de papier. J'ai obtenu constamment le sélénium sous cet état vitreux quand, après l'avoir fondu, je l'ai laissé refroidir même lentement.

Mais, si l'on chauffe le sélénium vitreux de manière à ce que sa température s'élève très-lentement, au moment où le thermomètre indique de 96 à 97 degrés, la température s'élève tout d'un coup avec une grande rapidité, et, en peu de minutes, elle dépasse 200 et 230 degrés. Si l'on examine ensuite la matière, on voit que son état physique a complétement changé. Sa surface présente une couleur d'un gris bleuâtre et un éclat franchement métallique. Sa cassure, au lieu d'être vitreuse, est à grains métalliques très-fins et ressemble complétement à celle de la fonte grise. La masse s'aplatit sensiblement sous le marteau avant de se casser, et l'empreinte présente un éclat métallique très-prononcé. La lime produit également des surfaces d'un poli métallique. En un mot, sous cette modification, le sélénium présente le caractère métallique aussi prononcé que le tellure.

Le sélénium vitreux peut être maintenu pendant plusieurs heures à une température de 90 degrés, sans qu'il subisse de modification isomérique.

Le sélénium métallique est meilleur conducteur de la chaleur que le sélénium vitreux. Ce fait est facile à constater quand on détermine leur chaleur spécifique; avec le sélénium vitreux, il faut deux ou trois fois plus de temps qu'avec le sélénium métallique pour que le thermomètre du calorimètre marque son maximum de température.

Du sélénium, fondu à une température de plus de 300 degrés, a été versé dans de l'eau très-froide; il s'est solidifié en gros fils entrelacés, à cassure vitreuse et très-dure. La

matière présentait le même aspect que lorsqu'on la laisse refroidir à l'air après fusion.

Le sélénium vitreux ne perd pas ses propriétés caractéristiques par la pulvérisation. J'ai placé de ce sélénium récemment pulvérisé dans un tube de verre, dans l'axe duquel se trouvait un thermomètre à mercure, et j'ai disposé le tube dans l'étuve aux chaleurs spécifiques maintenue à 100 degrés. Lorsque le thermomètre a atteint 97 degrés, il a monté tout d'un coup très-rapidement et s'est élevé jusqu'à 160 degrés. La matière avait changé d'aspect, elle s'était agglomérée et avait pris l'apparence métallique.

Le sélénium, précipité à l'état de poudre rouge de ses dissolutions, appartient à la modification vitreuse. Pour m'en assurer, j'ai dissous 50 grammes de sélénium dans l'acide azotique, puis, après avoir évaporé à sec et redissous dans l'eau, j'ai précipité le sélénium par un courant d'acide sulfureux. Le précipité, lavé rapidement à l'eau, a été desséché dans le vide. Le sélénium pulvérulent a été tassé dans un tube de verre autour du réservoir du thermomètre, et on a placé ce tube dans l'étuve chauffée à 100 degrés. Vers 94 degrés, le thermomètre a pris une marche ascendante très-rapide et s'est élevé jusqu'à 150 degrés. La matière s'était agglomérée en plusieurs masses d'un gris métallique, et s'était séparée du thermomètre. C'est par suite de cette dernière circonstance que le thermomètre ne s'est pas élevé plus haut.

Voici maintenant les expériences que j'ai faites sur la chaleur spécifique du sélénium métallique :

M...	112^{gr},20	112^{gr},20	200^{gr},90	200^{gr},90
T...	98°,13	98°,33	96°,08	97°,69
θ'...	21°,25	23°,88	20°,14	18°,49
$\Delta\theta'$..	1°,9454	1°,8952	3°,4289	3°,2543
A...	422^{gr},54	422^{gr},54	422^{gr},54	422^{gr},54
C...	0,07517	0,07563	0,7675	0,7709

Moyenne....... 0,07616

Le poids atomique du sélénium est 491. Le produit de la chaleur spécifique moyenne par le poids atomique est 37,39. Ce produit se trouve compris entre les limites que nous avons trouvées pour les autres corps simples.

Pour déterminer la chaleur spécifique du sélénium vitreux, je ne pouvais pas me servir de l'appareil ordinaire, puisque la substance subit déjà sa transformation isomérique à 93 degrés. Je me suis servi de l'appareil représenté par la *fig.* 2, la cuve étant remplie d'eau chaude. L'eau de cette cuve était maintenue stationnaire au moyen d'une lampe à gaz; elle était continuellement agitée par l'agitateur à palette *mnpq*.

Le sélénium récemment fondu avait été coulé dans le petit vase de laiton, *fig.* 1; ce vase était placé au milieu du tube AB, où il était maintenu à l'aide de deux fils de soie attachés à la base supérieure et inférieure du vase, afin de le manœuvrer facilement pour le faire descendre dans le calorimètre.

Poids du sélénium.......	188gr,5	185gr,6
Poids du vase de laiton...	81gr,2	81gr,2
T....................	87°,285	77°,338
θ'....................	19°,49	17°,93
Δθ'....................	4°,4333	3°,7614
A....................	422°,54	422°,54
C....................	0,1036	0,1026

Moyenne. 0,1031

La chaleur spécifique que nous trouvons ici pour le sélénium vitreux, est beaucoup plus forte que celle que nous avons obtenue pour le sélénium métallique, laquelle ne s'élève qu'à 0,07616. Mais cette différence peut tenir à ce que le sélénium vitreux se ramollit beaucoup plus facilement par la chaleur que le sélénium métallique, et qu'à la température de 80 ou 90 degrés, il renferme déjà une partie notable de sa chaleur latente de fusion.

Pour décider si le sélénium possède des chaleurs spécifiques différentes dans ses deux états isomériques, il était nécessaire de les déterminer à des températures très-basses, où aucune des deux variétés du sélénium ne subit de ramollissement sensible dans la période de température qu'on lui fait parcourir. Le sélénium avait été préalablement coulé dans le moule ordinaire; il était donc sous la forme d'un gros cylindre présentant, suivant son axe, une ouverture dans laquelle venait se loger le réservoir du thermomètre à mercure destiné à en indiquer la température. Le cylindre, attaché à ses deux fils de soie, était maintenu dans le milieu du tube AB, *fig.* 2, et l'on remplissait la cuve CDEF d'un mélange réfrigérant formé de glace et de chlorure de calcium cristallisé, que l'on agitait continuellement. On suivait le refroidissement du thermomètre jusqu'à son minimum, qui persistait ordinairement pendant plus de dix minutes. C'est ce moment que l'on choisissait pour faire l'expérience calorimétrique. Voici les résultats que j'ai obtenus ainsi sur le sélénium vitreux et sur le sélénium métallique.

	Sélénium vitreux.		Sélénium métallique.	
P..	209gr,615	209gr,615	209gr,57	209gr,57
T..	−27°,408	−20°,516	−20°,270	−15°,852
θ′.	8°,441	6°,99	7°,019	6°,774
Δθ′.	1°,3254	1°,0202	0°,9911	0°,8496
A..	422gr,54	422gr,54	422gr,54	422gr,54
C..	0,07461	0,7476	0,07323	0,07570
Moyennes.	0,07468		0,07446	

Ainsi, dans les basses températures, le sélénium présente exactement la même capacité calorifique sous ses deux modifications isomériques. Ce résultat est semblable à celui que j'ai déjà constaté sur les deux modifications isomériques du phosphore, le phosphore ordinaire et le phosphore rouge. Sous ces deux états si différents, le phosphore a présenté des capacités calorifiques sensiblement égales (*Annales de Chi-*

mie et de Physique, 3e série, t. XXXVIII, p. 129). L'acide arsénieux vitreux et l'acide arsénieux porcelanique ne m'ont pas offert non plus de différence sensible dans leurs chaleurs spécifiques. Il est néanmoins remarquable que le dégagement énorme de chaleur qui se manifeste au moment où le sélénium vitreux se transforme en sélénium métallique, n'apporte pas de changement dans la capacité calorifique de ce corps.

Le sélénium ne présente pas un point déterminé de fusion ou de solidification ; quand on le chauffe, il se ramollit successivement, et ne devient complétement liquide qu'au-dessus de 250 degrés. Tout le monde sait que, dans son état visqueux, on peut le tirer en fils très-fins. J'ai fondu une grande masse de sélénium dans un gros tube de verre, j'ai maintenu au milieu du liquide un thermomètre à mercure, et j'ai suivi, de minute en minute, le refroidissement de ce thermomètre. Depuis 260 jusqu'à 40 degrés, la marche de ce thermomètre a été parfaitement régulière ; en aucun point on n'a remarqué de ces temps d'arrêt, plus ou moins prolongés, que l'on observe toujours, au moment du changement d'état, sur les corps qui passent de l'état liquide à l'état solide. Je donne ici la série des températures observées de minute en minute :

0'.......	201°,2		9.......	118°,7	5°,8
1.......	185,7	15°,5	10'......	113,3	5,4
2.......	172,35	13,35	11......	108,0	5,3
3.......	162,5	9,85	12......	103,4	4,6
4.......	153,2	9,3	13......	98,5	4,9
5.......	144,7	8,5	14......	94,25	4,25
6.......	137,45	7,25	15......	90,25	4,0
7.......	130,9	6,55	16......	86,4	3,85
8.......	124,5	6,4	17......	83,0	3,4

Dans une seconde expérience, afin de rendre le refroidissement plus lent, j'ai disposé le tube contenant le sélé-

nium fondu dans l'étuve à 100 degrés. On a eu ainsi :

0′......	241°,6		29′.....	133°,9	0°,80
1......	229,8	11°,8	30.....	133,2	0,70
2......	219,3	10,5	35.....	129,2	0,80
3......	210,2	9,1	40.....	125,35	0,77
4......	201,7	8,5	45.....	121,9	0,69
5......	194,4	7,3	50.....	119,1	0,60
6......	187,6	6,8	55.....	116,8	0,46
7......	181,6	6,0	60.....	115,0	0,36
8......	175,95	5,65	65.....	113,40	0,32
9......	170,9	5,05	70.....	112,80	0,12
10......	166,4	4,5	75.....	112,60	0,04
11......	162,4	4,0	80.....	112,55	0,00
12......	158,8	3,6	85.....	113,0	+0,09
13......	155,6	3,2	90.....	114,05	+0,21
14......	152,9	2,7	95.....	115,9	+0,37
15......	150,4	2,5	100.....	117,9	+0,40
16......	148,1	2,3	105.....	120,75	+0,57
17......	146,3	1,8	110	121,3	+0,11
18......	144,7	1,6	115.....	118,9	−0,48
19......	143,25	1,45	120.....	116,0	0,58
20......	142,0	1,25	125.....	113,35	0,53
21......	140,75	1,25	130.....	111,25	0,42
22......	139,65	1,10	135.....	109,65	0,32
23......	138,75	0,90	140.....	108,45	0,24
24......	137,85	0,90	145.....	107,55	0,18
25......	137,0	0,85	150.....	106,8	0,15
26......	136,25	0,75	155.....	106,3	0,10
27......	135,5	0,75	160.....	105,7	0,12
28......	134,7	0,80	165.....	105,1	0,12

On remarquera que le refroidissement a marché à peu près régulièrement jusqu'à la 55ᵉ minute, où le thermomètre indiquait 116°,8; la vitesse du refroidissement a alors diminué d'une manière anomale jusqu'à la 75ᵉ. De la 75ᵉ à la 80ᵉ, le thermomètre est resté presque

stationnaire ; puis il a pris une marche ascendante jusqu'à la 110ᵉ minute, où il marquait 121°,3, température plus élevée, de près de 9 degrés, que celle qu'il indiquait à la 80ᵉ. Il a pris ensuite, de nouveau, une marche descendante sensiblement régulière.

Ainsi la seule anomalie que l'on remarque pendant le refroidissement a lieu vers 120 degrés, et la marche inverse que prend le thermomètre prouve que la solidification fait alors des progrès rapides, ou qu'il s'effectue un mouvement moléculaire qui dégage une quantité notable de chaleur. Ce n'est pas d'ailleurs le mouvement qui transforme le sélénium vitreux en sélénium métallique, car la masse de sélénium, sortie de l'étuve après la 165ᵉ minute, conservait encore son aspect vitreux dans la cassure, après son complet refroidissement.

Expériences sur la chaleur dégagée par le sélénium au moment de la transformation isomérique.

J'ai voulu déterminer, aussi exactement que possible, la quantité de chaleur que le sélénium dégage en subissant sa transformation isomérique dans l'étuve chauffée à 100 degrés. A cet effet, j'ai coulé le sélénium dans le moule de la *fig.* 1 ; seulement j'avais remplacé la tige pleine *ab* par un tube de laiton très-mince, ouvert à ses deux extrémités. Le moule, ainsi rempli de sélénium, a été suspendu, après son refroidissement, dans l'étuve chauffée à 100 degrés, le réservoir du thermomètre de l'étuve se trouvant engagé dans la tubulure centrale. Afin d'éviter que le courant d'air qui doit nécessairement s'établir à travers cette tubulure au moment où le sélénium dégage de la chaleur, ne refroidisse trop le thermomètre, on a collé un pain à cacheter sur l'orifice inférieur. Voici la succession des températures que l'on a observées.

0′	72°,83	0°,66
10	79,45	0,49
20	84,35	0,38
30	88,15	0,33
35	89,8	0,30
40	91,3	0,30
45	92,85	0,35
50	94,6	0,38
55	96,5	0,45
56	96,95	0,55
57	97,5	0,50
58	98,0	0,65
59	98,65	0,65
60	99,3	0,75
61	100,05	0,75
62	100,8	0,90
63	101,7	1,20
64	102,9	1,20
65	104,1	1,60
66	105,7	2,10
67	107,8	2,87
68	110,67	4,63
69	115,3	9,3
70	124,6	23,9
71	148,5	53,0
71 1/4	161,4	
71 1/2	177,2	
71 3/4	193,0	
72	201,5	13,5
72 1/4	210,1	
72 1/2	212,5	
72 3/4	213,3	
73	214,0	—0,1
73 1/4	214,2	
73 1/2	214,2	
73 3/4	214,1	
74	213,9	

75′	212°,0	—1°,9
76	208,0	—4,0
77	200,8	7,2
78	192,6	8,2
79	185,2	7,4
80	179,1	6,1
81	173,4	5,7
82	168,6	4,8
83	164,5	4,1
84	160,5	4,0
85	157,0	3,5
86	153,25	3,75
87	150,6	2,65
88	147,7	2,9
89	145,1	2,6
90	142,6	2,5
91	140,1	2,5
92	137,9	2,2
93	135,8	2,1
94	133,8	2,0
95	131,9	1,9
96	130,2	1,7
97	128,25	1,95
98	127,0	1,25
99	125,6	1,4
100	124,2	1,4
105	118,35	1,17
110	113,95	0,88
115	110,6	0,67
120	108,0	0,52

On voit par ce tableau que jusqu'à 93 degrés le thermomètre a monté constamment avec une vitesse décroissante : ce qui doit être, puisqu'il s'approchait ainsi de la température ambiante, qui était de 100 degrés; mais, à partir de 94 degrés, la marche ascendante du thermomètre a été en s'accélérant, d'abord faiblement, puis avec rapidité. A la 61e minute, le thermomètre a dépassé le milieu ambiant. De la 71e à la 72e minute, il s'est élevé de 53 degrés; sa marche ascendante s'est ensuite ralentie, et c'est à la 73e minute qu'il a marqué son maximum de 214 degrés. A partir de là, le thermomètre a pris une marche descendante, qui a d'abord été en s'accélérant jusqu'à la 78e minute, parce que la substance émettait encore de la chaleur qui compensait partiellement l'effet des causes refroidissantes; enfin la vitesse du refroidissement s'est ralentie, l'excès de température devenant de plus en plus faible. Il est évident, d'ailleurs, que cette surélévation de température de plus de 114 degrés est bien moindre que celle qui aurait eu lieu si le dégagement de chaleur, par suite de la transformation moléculaire, au lieu d'être successif, avait été instantané, et si la matière n'avait point été obligée de partager sa chaleur avec des corps étrangers, et d'en perdre par rayonnement.

Ainsi, dans l'expérience qui nous occupe, le poids du sélénium est de 200 grammes. En admettant que sa chaleur spécifique soit de 0,0769, comme nous l'avons trouvé entre 15 et 90 degrés, ce sélénium correspond, pour sa capacité calorifique, à $15^{gr},42$ d'eau. Le vase en laiton qui le renferme pèse $81^{gr},15$, et correspond à $7^{gr},70$ d'eau. On peut admettre que ce vase est à la même température que le sélénium qu'il contient. Dans ce cas, si x représente la température à laquelle le sélénium se serait élevé s'il avait été seul, on aura

$$15,42 \, . \, x = (15,42 + 7,70) \, . \, 114, \quad \text{d'où} \quad x = 170^{\circ},9.$$

Ainsi la température se serait élevée de 171 degrés si le sélénium avait été seul; et nous négligeons encore ici la chaleur que notre système complexe a perdue par rayonnement dans l'étuve depuis la 61e minute, où il a commencé à dépasser la température de l'étuve, jusqu'à la 73e minute, à laquelle il a atteint son maximum de température.

On ne peut pas admettre qu'au moment où le thermomètre indique son maximum de température, la transformation moléculaire est complète et que la source calorifique cesse d'agir; car, depuis la 73e jusqu'à la 78e minute, la vitesse du refroidissement a été en augmentant, ce qui prouve qu'un dégagement de chaleur allant toujours en s'affaiblissant s'opposait au refroidissement normal du système. Nous admettrons que la cause échauffante avait cessé à la 78e minute, et qu'à partir de ce moment le refroidissement a eu lieu proportionnellement à l'excès de température du système sur le milieu ambiant; nous pourrons alors calculer, approximativement, la température que le système a dû perdre par rayonnement, depuis la 61e minute jusqu'à la 73e.

La perte de température, pendant chaque minute, depuis la 72e minute jusqu'à la 78e, aurait été au moins de 8°,2 si le corps n'avait pas dégagé de chaleur. Or la variation de température a été

De 72′ à 73′	+13°,5
73 à 74	− 0,1
74 à 75	− 1,9
75 à 76	− 4,0
76 à 77	− 7,2
77 à 78	− 8,2

En comparant ces refroidissements à celui de 8°,2, qui eût été le refroidissement normal, on voit qu'il a dû se dégager :

De 72′ à 73′	une quant. de chal. qui eût élevé le therm. de	8°,2
	si elle n'avait pas été compensée par le refroid.	
73 à 74	une quant. de chal. qui eût élevé le therm. de	8,1
74 à 75	» »	6,3
75 à 76	» »	4,2
76 à 77	» »	1,0
77 à 78	» »	0,0
Nombre de degrés dont la températ. se serait élevée en plus jusqu'à la 78e minute, s'il n'y avait pas eu de refroid. par rayonnement	....	27,8

Maintenant on peut admettre, en supposant que la perte de chaleur par rayonnement a été, pendant la période ascendante du thermomètre, la même que celle que l'on a reconnue pendant la période descendante, pour des excès égaux de température du système sur le milieu ambiant :

	Température moyenne.	Refroidissem.
De 71′ à 72′	175°,5	5°,7
70 à 71	136,6	2,1
69 à 70	120,0	1,0
68 à 69	113,0	0,7
67 à 68	109,2	0,5
66 à 67	106,8	0,34 (1)
65 à 66	105,0	0,25 (1)
64 à 65	103,5	0,17 (1)
63 à 64	102,3	0,12 (1)
62 à 63	101,3	0,07 (1)
61 à 62	100,5	0,02 (1)
		10,97

(1) Comme le refroidissement n'a pas été observé dans la seconde période au-dessous de 108 degrés, on a calculé ces derniers réfroidissements partiels au moyen de la formule $\Delta\theta = A\theta$, θ représentant l'excès de la température au-dessus de 100 degrés. La constante a été calculée d'après l'observation (69-70), c'est-à-dire que l'on a posé $1,00 = A.20$, d'où $A = \frac{1}{20}$.

Ainsi le système aurait perdu par rayonnement, pendant la période ascendante du thermomètre, 10°,97. Par ces deux causes, l'élévation totale du thermomètre a été trop faible de 27°,8 + 19°,97 ou de 38°,77.

Ainsi, si les pertes par rayonnement n'avaient pas existé, le thermomètre se serait élevé à 214 + 38,77, c'est-à-dire à 253 degrés; et si le sélénium n'avait pas été renfermé dans une enveloppe de laiton qui partageait avec lui la chaleur émise, l'élévation de température subie au-dessus de 100 degrés aurait été x, donné par la formule

$$15,42 . x = 23,12 . 153, \quad \text{d'où} \quad x = 229^{\circ}.$$

D'après ce calcul, qui n'est qu'approximatif, la température du sélénium sec se serait élevée de 98 à 329 degrés par suite de la transformation moléculaire, si toute la chaleur dégagée avait été efficace.

J'ai cherché à déterminer d'une autre manière la quantité de chaleur que le sélénium dégage pendant sa transformation moléculaire, j'ai fait l'expérience suivante.

Le petit vase de laiton renfermant le sélénium récemment fondu a été disposé dans l'étuve aux chaleurs spécifiques, exactement comme dans l'expérience précédente. Lorsque le thermomètre de l'étuve a commencé à monter au-dessus de 100 degrés, par suite de la transformation moléculaire, on a disposé le calorimètre des chaleurs spécifiques, et, au moment où le thermomètre de l'étuve a marqué son maximum, on a fait descendre vivement le petit vase dans le calorimètre. On a pu déterminer ainsi la quantité totale de chaleur que possédait le système au moment où le thermomètre de l'étuve indiquait son maximum.

Voici les données de l'expérience calorimétrique :

Poids du sélénium.....	200gr,45	
Poids du vase en laiton.	81gr,15	Valeur en eau 7gr,62



Maximum atteint par le thermomètre de l'étuve .	200°,5
Température finale du calorimètre............	24°,65
Élévation de température, après correction.....	9°,115
A......	422gr,54

La quantité de chaleur acquise par le calorimètre, et qui est égale à celle que le système a abandonnée en se mettant en équilibre de température avec lui, c'est-à-dire en descendant jusqu'à 24°,65, est donc

$$422,54 . 9°,115 = 3851,5 \text{ calories.}$$

Cette quantité de chaleur se compose de deux parties :

1°. De celle qui lui aurait été cédée par l'étuve, si le sélénium n'avait pas dégagé spontanément de la chaleur;

2°. De la quantité de chaleur que la transformation moléculaire du sélénium a mise en liberté.

C'est cette dernière quantité de chaleur qu'il nous importe de connaître : nous l'obtiendrons en retranchant de la quantité totale de chaleur donnée par l'expérience celle que le sélénium vitreux abandonne quand il se refroidit de 98 degrés (maximum auquel les corps parviennent ordinairement dans notre étuve) à 24°,65. Or, nous avons trouvé que la chaleur spécifique du sélénium vitreux est 0,1036 entre 19°,5 et 87°,3; nous admettrons qu'elle est la même entre 24°,65 et 98°,0, l'augmentation que cette chaleur spécifique peut subir de 87 à 98 degrés pouvant être attribuée à la transformation moléculaire. Le sélénium, en s'abaissant de 98 à 24°,65, abandonnera une quantité de chaleur représentée par

$$200,45 \times 0,1036 \times 73,35 = 1523,2$$

l'enveloppe de laiton en se refroidissant du même nombre de degrés. $7,62 \times 73,35 \times$ 558,9

2082,1

On a donc pour le nombre de calories dégagées par la

transformation moléculaire 3851,5 — 2082,1 = 1769,4, qui ont été produites par $200^{gr},45$ de sélénium. Ce nombre de calories échaufferait les $200^{gr},45$ de sélénium, supposé à l'état de modification métallique, de $\frac{1769,4}{200,45.0,0761}$ ou de 116°,00, qui diffère peu de 114°,2 que nous avons observé directement sur le thermomètre de l'étuve au moment où celui-ci indiquait son maximum. Mais, comme ce dernier, il a besoin de subir des corrections importantes; car, pendant tout le temps que le thermomètre a mis pour s'élever depuis 93 degrés jusqu'à son maximum, le système a perdu, par rayonnement, une portion considérable de la chaleur qui devenait libre par suite de la transformation moléculaire. Pour pouvoir calculer cette perte de chaleur, je vais transcrire ici le tableau des observations de températures qui ont été faites avant le moment où l'on a fait descendre le sélénium dans le calorimètre.

		Variation en 1'.
0'	72°,83	0°,63
5	76,00	0,52
10	78,6	0,48
15	81,0	0,38
20	82,9	0,35
25	84,65	0,33
30	86,3	0,28
35	87,7	0,25
40	88,95	0,23
45	90,1	0,22
50	91,2	0,24
55	92,4	0,15
56	92,55	0,25
57	92,8	0,20
58	93,0	0,20
59	93,2	0,25
60	93,45	0,35
61	93,8	0,30
62	94,1	0,30
63	94,4	0,20
64	94,6	0,20
65	94,8	0,35
66	95,15	0,30
67	95,45	0,30
68	95,75	

		Réchauffem. en 1'.
		0°,35
69'	96°,1	0,35
70	96,45	0,25
71	96,7	0,50
72	97,2	0,50
73	97,7	0,55
74	98,05	0,45
75	98,5	0,60
76	99,1	0,60
77	99,7	0,60
78	100,3	0,70
79	101,0	0,95
80	101,95	1,15
81	103,1	1,05
82	104,15	1,55
83	105,7	2,10
84	107,8	3,10
85	110,9	5,60
86	116,5	11,10
87	127,6	20,00
88	147,6	39,40
89	187,0	13,4
90	200,4	

Le thermomètre ne s'élevant plus que très-lentement, on fait descendre le système; celui-ci plonge dans le calorim. à la 92e minute.

Nous remarquons encore ici que la vitesse du réchauffement va en diminuant jusqu'à la 58e minute, où le thermomètre indique 93 degrés; depuis la 58e jusqu'à la 65e minute, cette vitesse reste sensiblement constante, pour prendre ensuite une marche ascendante. On peut donc admettre que la transformation moléculaire commence à 93 degrés, et que le sélénium, pendant son passage de 93 à 98 degrés, ne s'échauffe pas uniquement par le rayonnement de l'enceinte. Si l'on admet que, de 76 à 93 degrés,

la transformation moléculaire n'a pas commencé, on peut calculer d'après les nombres de cette période la chaleur que l'enceinte a communiquée au système, en admettant la loi de Newton. On peut poser $\Delta\theta = A\theta$, θ représentant l'excès de température de l'enceinte, et $\Delta\theta$ l'accroissement de température que le système prend en 1 minute. Pour calculer la constante A, on posera, d'après l'observation de 5 à 10 minutes,

$$0,48 = A(98 - 77,3) = A(20,07), \text{ d'où } A = \frac{0,48}{20,7} = 0,0232.$$

On peut calculer avec cette formule l'élévation de température que l'enceinte a donnée par chaque minute.

A partir de la 78[e] minute, où le système dépasse 100 degrés, jusqu'à la 92[e] minute, où il est plongé dans l'eau du calorimètre, il perd nécessairement une certaine quantité de chaleur par suite de son excès de température sur l'enceinte qui ne dépasse pas 100 degrés. Nous allons évaluer cette perte en température, d'après les observations de refroidissement qui ont suivi la transformation moléculaire dans l'expérience de la page 292. Nous aurons ainsi :

	Tempér. moyenne.	Refroidissement.
De 78 à 79	100,65	0,02
79 à 80	101,47	0,07
80 à 81	102,50	0,12
81 à 82	103,6	0,17
82 à 83	104,9	0,25
83 à 84	106,8	0,34
84 à 85	109,4	0,50
85 à 86	113,7	0,70
86 à 87	122,0	1,10
87 à 88	137,6	2,20
88 à 89	167,3	4,20
89 à 90	193,7	8,00
90 à 91	200,0	8,40
91 à 92	200,0	8,40
		34,47

Ainsi le système a dû perdre, par rayonnement, environ 34°,5 de température; et la température finale serait montée d'autant si cette perte n'avait pas eu lieu. Or remarquons que 34°,47 de température perdue par le système correspond à un nombre de calories représenté par

$$(200,45 \times 0,1036 + 7,62)\ 34,47 = 978,6,$$

qui, ajoutées aux 3851,5 que le calorimètre nous a données directement, donne un total de 4830,1.

Et si l'on en retranche les 2082,1 calories qu'on peut supposer avoir été communiquées au système par l'enceinte, on trouve 2748,0 calories, qui élèveraient $200^{gr},45$ de sélénium métallique de 0 degré à la température

$$\frac{2748}{200,45 . 0,0761} = 180°,15.$$

Cette élévation de température est moindre que celle que nous avons trouvée dans la première manière de calculer; mais je ferai observer qu'elle est nécessairement trop faible, car, dans le calcul qui précède, nous avons admis implicitement qu'au moment où le thermomètre a marqué son maximum dans l'étuve et où on l'a plongé dans le calorimètre, la transformation moléculaire était complète. Or nous savons, par la première expérience, que la substance continuait encore alors à dégager de la chaleur, et nous en avons tenu compte dans notre premier calcul.

En résumé, je crois pouvoir conclure de ces expériences que le sélénium vitreux dégage, pendant sa transformation en sélénium métallique, une quantité de chaleur qui élèverait la température de ce dernier de plus de 200 degrés.

J'ai trouvé anciennement (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome I, page 205) un dégagement de chaleur analogue pendant la transformation du soufre mou en soufre ordinaire, mais la quantité de chaleur devenue libre était beaucoup moindre, car elle n'élevait la

température du corps que de 12 à 14 degrés. Il est vrai de dire que le soufre est porté alors à peu près à la température de sa fusion, de sorte qu'une partie de la chaleur dégagée peut être dissimulée par une fusion partielle.

SUR LES FORMES CRISTALLINES ET LES ÉTATS ISOMÉRIQUES DU SÉLÉNIUM, DE L'IODE ET DU PHOSPHORE;

PAR M. MITSCHERLICH.

Extrait des *Comptes rendus de l'Académie royale des Sciences de Berlin*, juin 1855; par M. DESCLOIZEAUX.

La détermination de la forme cristalline du sélénium offrait un grand intérêt, d'une part parce qu'il est important de connaître la cristallisation des corps simples pour les recherches subséquentes, et, d'autre part, parce que celle-ci peut conduire à des résultats généraux, à cause de la grande ressemblance qui existe entre les propriétés physiques et chimiques du sélénium et du soufre.

J'avais essayé de déterminer les formes du sélénium cristallin qui se précipite lorsqu'on expose à l'air une dissolution de séléniure de potassium ou de sodium, obtenue en faisant bouillir une solution de potasse ou de soude avec du sélénium, ainsi que celles du sélénium qui a subi un refroidissement lent; mais, quoiqu'on puisse reconnaître des faces dans ces cristaux, elles sont trop petites pour pouvoir être mesurées.

De petits cristaux de sélénium obtenus par Trommsdorff, à l'aide d'une solution de sélénium dans le sulfure de carbone, m'ont permis d'arriver au but que je me proposais.

A 46°,6, point d'ébullition du sulfure de carbone, 100 parties de ce corps dissolvent 0,1 de sélénium; à 0 degré, la même quantité n'en dissout plus que 0,016; la

liqueur en se refroidissant laisse déposer le sélénium, partie en lames minces, rouges, transparentes, très-éclatantes, partie en grains si foncés, qu'ils paraissent opaques et presque noirs.

Les plus gros cristaux s'obtiennent en plaçant, comme pour la réduction de l'acide sélénieux par l'acide sulfureux, le sélénium et le sulfure de carbone dans un tube de verre très-fort et scellé hermétiquement, qu'on expose pendant longtemps et alternativement à une température ordinaire, ou à une chaleur un peu inférieure à 100 degrés. La grosseur des cristaux que j'ai pu me procurer de cette manière ne dépassait pas 1 millimètre; leurs faces étaient très-nettes, mais discernables seulement à la loupe; leur grand nombre rend leur détermination assez difficile. Les lames minces ne présentaient que la face p. Ces cristaux se volatilisent complétement, et se dissolvent sans résidu dans l'acide azotique fumant; leur dissolution ne donne aucun précipité par les sels de baryte.

Du sulfure de carbone dans lequel on a fait dissoudre du soufre ne se charge pas de plus de sélénium que s'il ne contenait pas de soufre; et, de la dissolution, se séparent par refroidissement, des cristaux de sélénium de la forme ordinaire, et ne contenant aucune trace de soufre.

La forme des cristaux de sélénium est un prisme rhomboïdal oblique $p = 001$, $m = 110$; avec les faces latérales $h^3 = 210$, $h^1 = 100$, $g^1 = 010$, l'octaèdre rhomboïdal oblique $d^{\frac{1}{2}} = 111$, $b^{\frac{1}{2}} = \bar{1}11$, l'octaèdre antérieur $e_3 = 121$, l'octaèdre postérieur $i = (b^{\frac{1}{2}} b^1 h^1) = 311$, et le prisme incliné $e^2 = 012$ (1).

Les faces p sont prédominantes dans les lames; les faces m sont très-rares : presque toujours à leur place, on observe

(1) Je donne ici les notations correspondantes de Lévy et de Miller.
(*Note du Traducteur.*)

l'octaèdre rhomboïdal $d^{\frac{1}{2}}\, b^{\frac{1}{2}}$, et les faces latérales h^3, *fig.* 1.

Les incidences les plus nettes ayant été celles de $p : h^1$, $p : b^{\frac{1}{2}}$ et $h^3 : h^3$, ce sont elles qui ont servi à calculer toutes les autres inclinaisons, et à déterminer les dimensions de la forme primitive. Un côté de la base est à la hauteur dans le rapport $b : h :: 1000 : 840,564$.

SÉLÉNIUM.

Fig. 1.

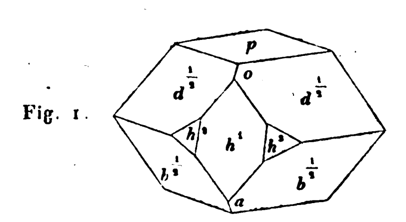


Fig. 2.

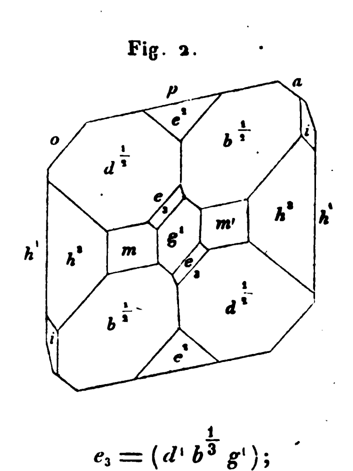
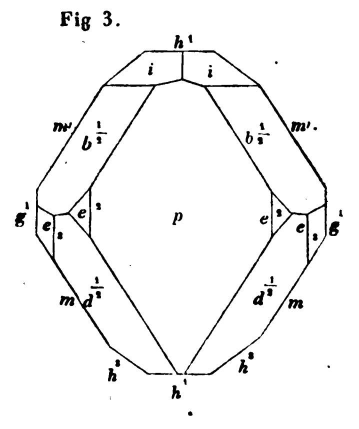


Fig 3.



$e_3 = (d^1\, b^{\frac{1}{3}}\, g^1)$; $\qquad$ $i = (b^{\frac{1}{2}}\, b^{\frac{1}{4}}\, h^1)$.

$m\,m = 64^\circ\, 56'$ en avant.

$^*h^3\, h^3 = 103^\circ\, 40'$ en avant.

$h^3\, h^1 = 141^\circ\, 50'$.

$m\, g^1 = 147^\circ\, 32'$.

$g^1\ h^1 = 90^\circ$.

*$p\ h^1 = 104^\circ\ 6'$.

$p\ g^1 = 90^\circ$.

$p h^3 = 101^\circ\ 2'$.

$p\ m = 97^\circ\ 31'$.

$p\ d^{\frac{1}{2}} = 124^\circ\ 13'$.

*$p\ b^{\frac{1}{2}} = 112^\circ\ 36'$.

$d^{\frac{1}{2}}\ b^{\frac{1}{2}} = 123^\circ\ 11'$ à la base.

$d^{\frac{1}{2}}\ d^{\frac{1}{2}} = 90^\circ\ 33'$ en avant.

$d^{\frac{1}{2}}\ g^1 = 134^\circ\ 44'$.

$d^{\frac{1}{2}}\ h^1 = 123^\circ\ 56'$.

$e_3\ e_3 = 53^\circ\ 34'$ en avant.

$e_3\ d^{\frac{1}{2}} = 161^\circ\ 31'$.

$e_3\ g^1 = 153^\circ\ 13'$.

$e^2\ p = 142^\circ\ 11'$.

$e^2\ e^2 = 104^\circ\ 22'$.

$b^{\frac{1}{2}}\ b^{\frac{1}{2}} = 76^\circ\ 26'$ arrière.

$b^{\frac{1}{2}}\ g^1 = 141^\circ\ 47'$.

$b^{\frac{1}{2}}\ h^1 = 112^\circ\ 7'$.

$b^{\frac{1}{2}}\ d^{\frac{1}{2}} = 56^\circ\ 3'$ par-dessus h^1.

$i\ i = 123^\circ\ 28'$ adjacent.

$i\ h^1 = 146^\circ\ 3'$.

$b^{\frac{1}{2}}\ i = 146^\circ\ 4'$.

Arête $\frac{b^{\frac{1}{2}}}{b^{\frac{1}{2}}} : h^1 = 127^\circ\ 30'$.

$$\text{Arête } \frac{d^{\frac{1}{2}}}{d^{\frac{1}{2}}} : h^1 = 141^\circ 46'.$$

$$\text{Arête } \frac{i}{i} : h^1 = 160^\circ 22'.$$

Les cristaux se dissolvent dans une quantité convenable de sulfure de carbone bouillant, qui se colore immédiatement en rouge; si on les fait chauffer dans de l'eau à 100 degrés, leur couleur ne change pas; mais si l'on élève la température à 150 degrés environ, la teinte claire disparaît, et les cristaux deviennent presque noirs et insolubles dans le sulfure de carbone. Quelque prolongée que soit l'ébullition de ce réactif avec les cristaux modifiés, il reste complétement incolore, et ne laisse aucun résidu par évaporation.

Si l'on fond les cristaux modifiés et qu'on fasse refroidir brusquement la masse fondue, on obtient au contraire un produit entièrement soluble dans le sulfure de carbone.

La pesanteur spécifique des cristaux avant l'ébullition a été trouvée de 4,46 à 4,509, à 15 degrés centigrades. Après une ébullition où ils n'avaient rien perdu de leur poids, la densité = 4,7; cette détermination a été faite sur 2 grammes seulement et à l'aide de l'alcool.

Le dernier nombre est à très-peu près égal à 4,801 trouvé par Schaffgotsch (*Annales de Poggendorff*, tome XC, page 66).

Du sélénium cristallin précipité d'une solution de séléniure de sodium avait une densité de 4,760 à 4,788, à 15 degrés centigrades.

Rittorf a observé (*Ann. de Poggendorff*, t. LXXXIV, p. 214) que si l'on chauffe à 90 degrés du sélénium amorphe, obtenu par la réduction de l'acide sélénieux, il devient promptement cristallin, en donnant lieu à une élévation de température de plus de 30 degrés, absolument comme M. Regnault l'a constaté dans le soufre refroidi rapidement.

Le meilleur procédé pour reconnaître cette cristallisation et cette élévation de température, consiste à fondre et à chauffer au delà de 217 degrés une assez grande quantité de sélénium, à le faire refroidir rapidement de 30 à 40 degrés, et à le maintenir un certain temps à une température constante à l'aide d'une lampe à alcool; le sélénium augmente alors très-promptement de 20 degrés, et toute la masse devient cristalline en se remplissant de cavités garnies de cristaux.

J'ai déjà fait remarquer qu'on observe les mêmes effets avec l'oxyde de plomb et la fonte de fer. Ainsi, si l'on refroidit brusquement de la fonte de fer liquide contenant 5,3 pour 100 de carbone, on obtient un produit entièrement soluble dans les acides; si, au contraire, le refroidissement se fait lentement, la force de cristallisation du charbon a le temps de se développer, et ce corps se sépare à l'état de graphite, qui reste insoluble dans l'acide où l'on fait dissoudre la fonte.

Le sélénium obtenu par un refroidissement lent est insoluble dans le sulfure de carbone, tandis que celui qui a été refroidi brusquement y est entièrement soluble; le sélénium présente donc deux états isomériques, et il constitue un corps allotrope.

Si l'on chauffe promptement du sélénium cristallisé, formé dans une dissolution par le sulfure de carbone, en le mettant dans un petit creuset de platine placé dans un bain d'air, dont la température dépasse 200 degrés, les cristaux fondent, et donnent par un refroidissement brusque une masse vitreuse. Le sélénium en grains cristallins et celui qu'on obtient par la cristallisation du séléniure de potassium ne changent pas quand on les traite de la même manière : le sélénium en grains cristallins commence à fondre à 200 degrés, ou, suivant Hittorf, à 217 degrés.

Le sélénium insoluble dans le sulfure de carbone est beaucoup plus foncé que le sélénium soluble, même lors-

qu'il est en poudre fine, ou lorsqu'on l'essaye sur du biscuit de porcelaine; cependant un trait sur du parchemin, qui donne une poussière très-fine, paraît de la même couleur pour les deux variétés.

Du sélénium vitreux, qui après plusieurs années de conservation était resté sans changement, n'a pas plus pris la structure cristalline que l'acide arsénieux vitreux.

Si l'on recouvre avec du sulfure de carbone du sélénium amorphe, obtenu en réduisant de l'acide sélénieux par l'acide sulfureux, ce corps se transforme, au bout de quelques semaines, en sélénium cristallin dont la forme n'est pas déterminable, mais qui est complétement soluble dans le sulfure de carbone. Au reste, il n'est pas rare qu'une poudre amorphe prenne une structure cristalline dans un dissolvant convenable, même quand il n'y a pas solution et cristallisation successives : c'est ce qu'a très-bien fait voir Frankenheim en étudiant au microscope la transformation du salpêtre rhomboédrique en salpêtre prismatique.

Le sulfure de carbone en contact avec du sélénium vitreux ne le transforme pas en sélénium cristallin, comme cela a lieu pour la transformation des prismes obliques de soufre en octaèdres rhomboïdaux droits; mais si l'on réduit en grains, du sélénium vitreux, ce qui peut se faire en le fondant et le coulant dans de l'eau froide, et si on le met pendant quelques semaines dans un vase fermé, avec du sulfure de carbone, une partie du sélénium vitreux se dissout, et la dissolution dépose sur les grains de petits cristaux à faces éclatantes : il y a donc eu, dans ce cas, dissolution et cristallisation successives.

Il résulte des observations précédentes que le sélénium en grains est identique à celui qu'on obtient en faisant cristalliser une solution de séléniure de sodium ou de potassium, mais qu'il est essentiellement différent de celui qui cristallise dans le sulfure de carbone. Dans ces deux états, le sélénium se comporte, d'une part comme le soufre

en prismes obliques, d'autre part comme le soufre en octaèdres rhomboïdaux droits. Cependant le sélénium manifeste une stabilité beaucoup plus grande dans ses deux états, considérés comme isomères ou allotropes.

Le sélénium en poudre ou vitreux paraît encore différent de ces deux variétés à cause de son état amorphe.

Formes cristallines de l'iode.

L'iode s'obtient en cristaux déterminables par sublimation, par fusion, et par dissolution dans divers liquides; il a toujours la même forme, et n'offre aucune des particularités observées dans le soufre, le sélénium et le phosphore.

La sublimation donne de beaux cristaux quand on place l'iode dans une cornue ou un large tube, sur un bain de sable chauffé à 50 degrés environ. Une solution d'iode dans l'acide iodhydrique donne de très-gros cristaux, quand on la laisse longtemps dans un flacon ouvert, parce que l'oxygène de l'air se combine lentement avec l'hydrogène de l'acide, et que l'iode se dépose peu à peu. Si l'on évapore une dissolution d'iode dans l'alcool, on n'obtient que de petits cristaux. L'iode fondu donne par refroidissement de beaux cristaux, comme le soufre. La forme de l'iode a été donnée par Wollaston et Marchand, mais d'une manière incomplète. J'ai obtenu des cristaux mensurables au goniomètre de réflexion (1). Les combinaisons qu'ils m'ont présentées sont : un octaèdre rhomboïdal $b^{\frac{1}{2}} = 111$, avec les faces latérales $m = 110$, $g^1 = 100$, la base $p = 001$, et les octaèdres $u = (b^1 b^{\frac{1}{2}} h^{\frac{2}{3}}) = 313$, $v = (b^1 b^{\frac{1}{2}} h^{\frac{1}{3}}) = 316$, $b^{\frac{9}{2}} = 119$.

(1) M. Marignac a aussi obtenu à l'aide d'une solution d'iode dans l'acide iodhydrique, des cristaux bien déterminables, et il a publié le résultat de ses observations dans un Mémoire intitulé : *Recherches sur les formes cris-*



Dans les cristaux formés par sublimation, les faces p ou g^1 sont tellement prédominantes, que les cristaux prennent la forme de tables rhomboïdales aplaties; quelquefois deux tables sont si régulièrement placées l'une sur l'autre, que les faces de la première sont parallèles aux faces correspondantes de la seconde, *fig.* 4.

La même disposition s'observe aussi sur les cristaux obtenus par fusion; mais leurs faces sont rarement bien nettes. Dans les cristaux obtenus par l'évaporation d'une solution alcoolique, ce sont les faces $b^{\frac{1}{2}}$ qui dominent; les faces g^1 et p sont peu développées; les faces u sont, au contraire, plus grandes que les faces $b^{\frac{1}{2}}$. Une dissolution d'iode dans l'acide iodhydrique m'a donné des cristaux dont les faces v étaient si développées, que p avait presque disparu, et que $b^{\frac{1}{2}}$ et g^1 ne formaient plus que de très-petites facettes. Les faces m et $b^{\frac{9}{2}}$ sont rares.

Les cristaux les mieux déterminables ont été ceux que j'avais obtenus par sublimation; seulement l'iode se volatilise si promptement à l'air, que leurs incidences ont dû être mesurées rapidement, au goniomètre de Wollaston. La moyenne de plusieurs mesures m'a donné : $b^{\frac{1}{2}} : b^{\frac{1}{2}} = 118^\circ 18'$

---

tallines de quelques composés chimiques, Genève, 1855; la forme observée par M. Marignac se compose des faces

$$p, \quad b^{\frac{1}{2}}, \quad u = (b^1 \, b^{\frac{1}{2}} \, h^{\frac{2}{3}}) \quad \text{et} \quad g^1,$$

les cristaux sont fortement aplatis suivant cette dernière face; leurs incidences sont parfaitement d'accord avec celles de M. Mitscherlich, car leur mesure directe a donné :

$b^{\frac{1}{2}} b^{\frac{1}{2}} = 135^\circ 52'$ à la base.	$u u = 129^\circ 13'$ à la base.
$b^{\frac{1}{2}} g^1 = 120^\circ 42'$.	$u g^1 = 101^\circ 12'$.
$b^{\frac{1}{2}} p = 112^\circ$.	$u v = 115^\circ 23'$.

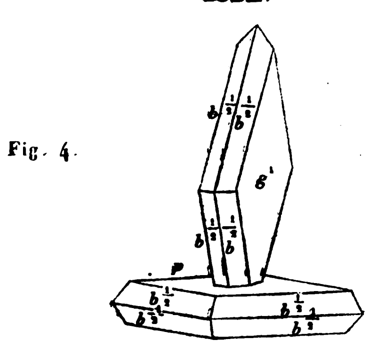
(*Note du Traducteur.*)

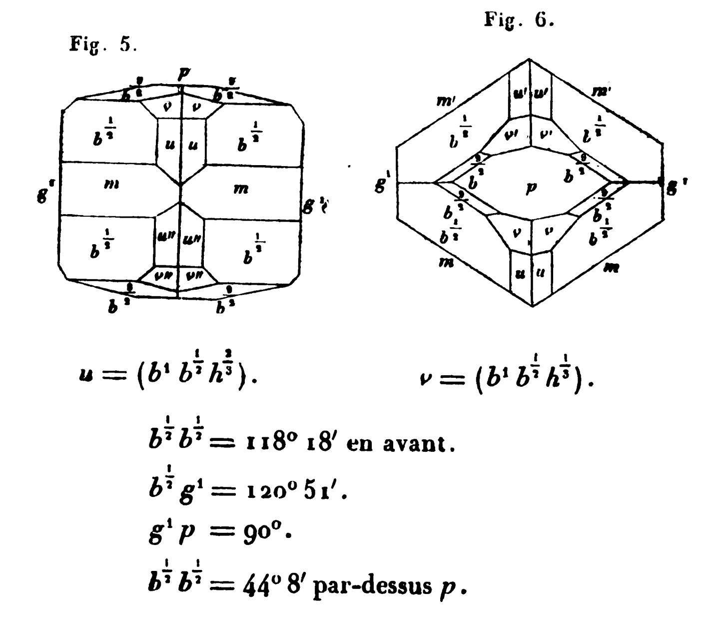


en avant ; $b^{\frac{1}{2}} : b^{\frac{1}{2}} = 135^\circ 52'$ à la base ; ce sont ces angles qui ont servi à calculer tous les autres et à établir les dimensions de la forme primitive, considérée comme un prisme rhomboïdal droit. Un côté de la base de ce prisme est à sa hauteur dans le rapport des nombres $b : h :: 1000 : 1136,96$.

IODE.

Fig. 4.





$u = (b^1 b^{\frac{1}{2}} h^{\frac{2}{3}})$. $v = (b^1 b^{\frac{1}{2}} h^{\frac{1}{3}})$.

$b^{\frac{1}{2}} b^{\frac{1}{2}} = 118^\circ 18'$ en avant.

$b^{\frac{1}{2}} g^1 = 120^\circ 51'$.

$g^1 p = 90^\circ$.

$b^{\frac{1}{2}} b^{\frac{1}{2}} = 44^\circ 8'$ par-dessus p.

$b^{\frac{1}{2}} b^{\frac{1}{2}} = 135^\circ 52'$ par-dessus m.

$b^{\frac{1}{2}} p = 112^\circ 4'$.

$m p = 90^\circ$.

$m m = 112^\circ 49'$.

$m g^1 = 123^\circ 36'$.

$u u = 157^\circ 29'$ en avant.

$u g^1 = 101^\circ 15'$.

$u b^{\frac{1}{2}} = 160^\circ 25'$.

$u u' = 129^\circ 10'$ par-dessus m.

$u p = 115^\circ 25'$.

$v v' = 87^\circ 5'$ par-dessus p.

$v p = 133^\circ 32'$.

$v v'' = 92^\circ 55'$ par-dessus m.

$v v = 161^\circ 58'$ en avant.

$v g^1 = 99^\circ 1'$.

$b^{\frac{9}{7}} b^{\frac{9}{7}} = 149^\circ 21'$ par-dessus p.

$b^{\frac{9}{7}} p = 164^\circ 40'$.

$b^{\frac{9}{7}} b^{\frac{9}{7}} = 154^\circ 34'$ de côté.

arêtes $\frac{u}{u} : \frac{u'}{u'} = 51^\circ 54'$ au sommet.

arêtes $\frac{u}{u} : \frac{u''}{u''} = 128^\circ 6'$ à la base.

arêtes $\frac{b^{\frac{1}{2}}}{b^{\frac{1}{2}}} : \frac{b^{\frac{1}{2}}}{b^{\frac{1}{2}}} = 72^\circ 27'$ au sommet.

arête $\frac{b^{\frac{1}{2}}}{b^{\frac{1}{2}}} : g^1 = 143^\circ 46'$.

Forme cristalline du phosphore.

J'ai décrit autrefois la forme du phosphore ordinaire, qui est un dodécaèdre régulier. On obtient la même forme quand on laisse refroidir une grande masse de phosphore fondu, et qu'on agit comme pour le soufre. Le phosphore obtenu à la manière ordinaire, c'est-à-dire par un refroidissement brusque, possède une cassure vitreuse, et n'offre pas de structure cristalline : au bout de quelque temps, il s'y produit, comme dans l'acide arsénieux, un changement marchant de l'extérieur à l'intérieur, et le tout se transforme en une masse blanche, opaque, que M. Rose a démontré n'être que du phosphore pur. Je n'ai jamais pu découvrir de cristaux déterminables dans cette croûte, et je n'oserais décider si cette transformation provient de ce que le phosphore vitreux amorphe devient cristallin, ou si le phosphore peut prendre une autre forme cristalline : ce n'est que dans de grandes masses de phosphore fondu que j'ai trouvé des cristaux. On peut facilement faire cristalliser le phosphore, en l'exposant aux rayons solaires dans un tube vide d'air, ou rempli d'un gaz où ce corps ne puisse pas s'oxyder. Le phosphore volatilisé par la chaleur solaire se porte d'une place à une autre, et se dépose, sur les parties froides du tube, en cristaux à faces très-miroitantes, mais qu'on ne peut pas extraire pour les mesurer.

Je n'ai jamais remarqué la plus petite trace de phosphorescence en opérant dans un tube fermé la volatilisation du phosphore à la chaleur obscure ; la présence de l'oxygène est donc indispensable à la production de ce phénomène.

Les petits cristaux sublimés sont incolores et transparents, mais à la lumière solaire ils se colorent promptement en rouge, sans changer de forme : en général, c'est la surface extérieure seule qui est modifiée, de sorte que les cristaux ne sont pas du phosphore rouge ; je n'ai jamais pu obtenir cette variété cristallisée, et un gros morceau que je

dois à M. Schrötter, par qui ce corps a été découvert, ne présente aucune trace de structure cristalline.

On peut facilement transformer le phosphore ordinaire en phosphore rouge, en chauffant du phosphore près de son point d'ébullition. Il se sépare d'abord un peu de phosphore rouge qui surnage la masse fondue; cette masse ne paraît pas changer de couleur, et la teinte rougeâtre qu'elle présente est due au mélange de phosphore rouge : bientôt elle devient trouble et tout à fait opaque.

Lorsqu'on a séparé le phosphore ordinaire à l'aide du sulfure de carbone, même en opérant sur de grandes quantités, les grains qu'on obtient sont si petits, qu'il est impossible, à l'aide du plus fort grossissement d'un microscope, d'y reconnaître une forme déterminable; ces grains sont transparents et d'une couleur rouge. Le phosphore rouge ne paraît pas se dissoudre dans le bain liquide; on peut chauffer ce bain avec des morceaux de phosphore rouge, sans que ceux-ci éprouvent de changement. Le phosphore rouge commence à se transformer, au delà du point d'ébullition du phosphore ordinaire, et il passe à l'état gazeux sans entrer en fusion.

Du phosphore rouge que j'avais obtenu par la combustion incomplète du phosphore, dans l'eau ou à l'air libre, et qu'on avait pris autrefois pour de l'oxyde de phosphore, ne m'a jamais paru cristallin.

Le meilleur moyen pour se procurer du phosphore rouge, consiste à faire brûler, dans un grand vase de terre, deux fragments de phosphore frottés l'un contre l'autre, et à le laisser couler dans le vase, jusqu'à ce que la combustion des deux fragments ait cessé; on traite le résidu alternativement par le sulfure de carbone, l'alcool et l'eau. Quand on le distille à l'abri de l'air, il ne laisse aucun résidu; il ne contient donc pas d'acide phosphorique : c'est par conséquent du phosphore pur, comme celui qui a été obtenu par M. Schrötter.

QUEL EST LE ROLE DES NITRATES DANS L'ÉCONOMIE DES PLANTES ?

De quelques procédés nouveaux pour doser l'azote des nitrates, en présence des matières organiques.

PAR M. GEORGES VILLE.

Mémoire lu à l'Académie des Sciences, le 3 décembre 1855.

PREMIÈRE PARTIE.

I. — Le *Compte rendu* de la dernière séance contient le texte d'un paquet cacheté que j'ai eu l'honneur d'adresser à l'Académie le 13 août 1855 (1). Ce dépôt était destiné à prendre date pour les résultats suivants (2) :

1°. Si l'on fait passer un mélange de bioxyde d'azote et

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, tome XLI, page 938. La Note est intitulée : Note sur un nouveau moyen pour doser l'azote des nitrates, suivi de quelques expériences prouvant que les nitrates sont décomposés par les plantes, et qu'à égalité d'azote le nitrate de potasse agit plus que le sel ammoniac.

(2) M. Boussingault a lu son Mémoire sur l'action du salpêtre sur la végétation dans la séance du 19 novembre 1855. Cette lecture établit la priorité. Voici, au reste, ce que disait Arago, dans un Rapport fait à l'Académie le 31 mai 1852.

« Il ne sera pas superflu de faire remarquer, au moment où les paquets » cachetés ont pris tant de faveur, que nos archives en seront bientôt en- » combrées, que ce moyen de s'assurer la priorité d'une découverte n'est » nullement satisfaisant, qu'en thèse générale la priorité appartient incon- » testablement à celui qui le premier a livré ses observations au public. » C'est un principe qu'admettent tous ceux qui font autorité en matière » de sciences, comme l'a prouvé une discussion récente provoquée par l'il- » lustre doyen de notre Académie (M. Biot). Ne voit-on pas le danger qu'il » y aurait sans cela à transformer en découvertes achevées quelques vagues » aperçus donnés sous forme d'aphorismes et sans démonstration, lorsque » la démonstration constitue souvent le vrai mérite d'un travail? Il importe » dans l'intérêt des sciences de ne pas décourager les esprits laborieux et » sévères, qui ne négligent rien pour imprimer à leurs œuvres le cachet » de la certitude. » (*Note de la Rédaction.*)

d'hydrogène sulfuré dans un tube rempli de chaux sodée; au-dessus de 200 degrés, tout le bioxyde d'azote passe à l'état d'ammoniaque, et on peut fonder sur cette réaction un procédé très-exact pour doser l'azote des nitrates, en présence des matières organiques.

2°. Les plantes absorbent et décomposent les nitrates de façon que l'azote de ces sels devient une partie constitutive du tissu végétal.

3°. A égalité d'azote, le nitrate de potasse agit plus que le sel ammoniac.

Je reviens aujourd'hui sur le même sujet, mais, au lieu d'une simple Note, j'apporte un travail sous sa forme définitive.

II. — Depuis quelques années on se préoccupe beaucoup du rôle que les nitrates jouent dans l'économie des plantes. A plusieurs reprises déjà on s'est demandé si les nitrates exercent une influence favorable sur la végétation, et si les bons effets qu'on a retirés de leur emploi en agriculture sont dus à l'azote de l'acide ou aux alcalis de la base; en un mot, si les nitrates agissent comme un engrais azoté ou comme un amendement alcalin. On a répondu fort diversement à ces deux questions.

III. — M. Liebig, qui se les est posées un des premiers, pense que la formation spontanée des nitrates est un phénomène sans importance pour la végétation et que ce n'est pas à cette source que les plantes vont puiser l'azote. Bien que l'emploi des nitrates comme engrais ait produit de bons résultats, M. Liebig ne trouve pas dans les faits qu'on invoque une raison suffisante pour les attribuer à l'acide plutôt qu'à la base.

IV. — Bien éloigné, sur ce point, de l'illustre chimiste de Munich, M. Kuhlmann attribue aux nitrates et à la nitrification un rôle considérable. Dans l'opinion de M. Kuhlmann, les nitrates, mêlés à une matière organique en voie de décomposition, se décomposent eux-mêmes avec

une étonnante facilité. Leur azote passe de l'état d'acide nitrique à celui d'ammoniaque, par une action analogue à celle qui fait passer, dans certaines eaux, le sulfate de chaux à l'état de sulfure de calcium : réduction qui était connue depuis longtemps, mais dont M. Chevreul a remis en lumière la réalité et l'importance.

Ainsi, dans la pensée de M. Kuhlmann, les nitrates employés comme engrais agissent favorablement, parce qu'ils deviennent une source d'ammoniaque pour les plantes; mais là ne se borne pas leur rôle.

Lorsqu'on répand sur une terre du fumier de ferme, peu à peu ce fumier se décompose, l'azote passe à l'état d'ammoniaque, et cette ammoniaque se divise en deux parts : l'une est absorbée par les plantes et concourt à leur nutrition, l'autre tend à se dégager dans l'air, et s'y dégagerait en effet, si, parvenue aux couches superficielles du sol, elle ne se changeait en acide nitrique, sous l'influence combinée de la porosité du sol et de la présence de l'oxygène. Plus tard, cet acide nitrique, entraîné par l'eau des pluies dans les couches inférieures du sol, se change de nouveau en ammoniaque, par l'action réductive des matières organiques, en voie de décomposition, qu'elle y rencontre.

Ainsi, une terre soumise à une culture régulière est le siége d'un double travail : à la surface, il y a une production permanente et continue de nitrates ; dans les couches inférieures, ces mêmes nitrates repassent à l'état d'ammoniaque. *Dans aucun cas, les nitrates ne sont absorbés en nature par les plantes.*

A l'appui de ces idées sur le rôle des nitrates, M. Kuhlmann invoque la facilité avec laquelle l'acide nitrique, sous l'influence de l'hydrogène naissant, se change en ammoniaque, et la facilité non moins grande avec laquelle l'ammoniaque, sous des influences oxydantes, peut reprendre la forme d'acide nitrique. Les réactions que M. Kuhl-

mann rapporte à cet égard sont intéressantes au plus haut degré ; mais elles se produisent dans des conditions si différentes de celles où la végétation s'accomplit, qu'involontairement on se surprend à regretter qu'au lieu de toutes ces preuves incidentes et éloignées, l'auteur ne se soit pas imposé l'obligation de fournir une preuve plus directe qu'à la surface du sol il y a du nitrate de potasse, que dans les couches inférieures ce sel disparaît, et qu'à sa place on trouve de l'ammoniaque.

V. — A une époque plus récente, MM. Gilberts et Lawes en Angleterre, M. Isidore Pierre en France, ont constaté de nouveau les bons effets des nitrates sur les prairies, sans se préoccuper de la cause qui produit ces effets et des questions théoriques qui s'y rattachent.

VI. — Enfin, depuis deux ans, M. Bineau, professeur de chimie à la Faculté des sciences de Lyon, s'occupe du même sujet. Les résultats qu'il a obtenus se résument dans les trois propositions suivantes :

1°. L'eau de la pluie contient des nitrates. Presque tous les cours d'eau de la vallée du Rhône sont dans le même cas.

2°. Les conferves qui naissent spontanément dans l'eau de pluie, en font disparaître une partie des nitrates.

3°. Lorsqu'un cours d'eau se jette dans un lac envahi par des plantes aquatiques, on trouve notablement plus de nitrates dans l'eau de la rivière que dans celle du lac.

Pour doser les nitrates dans les eaux, M. Bineau se fonde sur la coloration que le résidu de la concentration d'un volume invariable d'eau produit lorsqu'on y ajoute un excès d'acide sulfurique et qu'on verse dans le mélange quelques gouttes d'une dissolution de sulfate de fer. Une série de flacons dans lesquels on produit la même réaction, à l'aide de quantités connues de nitrate de potasse, forment une gamme de comparaison, pour traduire en valeurs numériques les colorations observées dans le premier cas.

Je ne chercherai pas si des indications de cette nature

ont toute la rigueur désirable, et si la présence d'une matière organique dans les eaux qu'on soumet à ce mode d'expérimentation, n'est pas une cause d'erreurs à laquelle il est impossible de se soustraire par des corrections empiriques.

Quelque fondées que puissent être ces critiques, elles ne sont que des critiques de détail et ne diminuent en rien l'importance des faits naturels que M. Bineau a observés, et la gradation ascendante des phénomènes sur lesquels il se fonde pour attribuer aux nitrates un rôle plus général qu'on ne l'a fait avant lui.

Mais si les nitrates ont une influence sur la végétation, comment cette influence s'exerce-t-elle? Les nitrates sont-ils absorbés en nature? Avant de servir à la nutrition des plantes, passent-ils à l'état d'ammoniaque? Sur tous ces points M. Bineau garde le silence, et la question du *modus agendi* subsiste tout entière.

VII. — Pour terminer l'histoire que nous venons de présenter des travaux dont les nitrates, dans leur rapport avec la végétation, ont été l'objet, il nous reste à parler d'un ordre de faits différents de ceux qui précèdent.

VIII. — Il y a un certain nombre de plantes dans la séve desquelles on trouve du nitrate de potasse. Dans le jus de betterave, la quantité de ce sel y est en si grande abondance, que l'industrie trouve son intérêt à en extraire les alcalis. La bourrache, le tabac, le pastel et la pariétaire sont dans le même cas que la betterave, et ces plantes ne sont pas les seules dans lesquelles on trouve des nitrates.

Pour expliquer la présence du nitrate de potasse dans certains végétaux, on est placé dans l'alternative, d'en faire remonter l'origine au sol où les plantes l'auraient puisé, ou bien il faut admettre que ce nitrate est un produit de l'activité même du végétal.

Si l'on se décide en faveur de la première supposition, si l'on admet que le nitrate est originaire du sol, il est bien

difficile d'expliquer pourquoi, le blé qui est semé à côté d'une betterave ne contient pas de nitrate de potasse, et pourquoi la betterave en contient. Comme conséquence de cette opinion, il faudrait alors admettre que certaines plantes décomposent, jusqu'à la dernière molécule, la totalité du nitrate qu'elles absorbent, tandis que, pour d'autres plantes, il y aurait, à cette faculté de décomposition, une limite qu'elles ne sauraient dépasser. Or rien dans l'état de la science n'autorise une semblable déduction.

En faveur de la seconde opinion, de celle qui voit dans les nitrates un produit de l'activité végétale, on a de très-bonnes raisons à donner. Pourquoi les plantes ne formeraient-elles pas de l'acide nitrique, lorsque nous les voyons former l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide racémique et surtout l'acide oxalique que sa composition $C^2 O^3$ place à côté de l'acide nitreux $Az^2 O^3$, et que ses puissantes affinités rapprochent à tant d'égards des acides minéraux.

Ainsi deux faits principaux dominent l'état de nos connaissances sur les nitrates dans leur rapport avec la végétation. Le premier, c'est que les nitrates ajoutés au sol activent la végétation, sans que nous puissions dire au juste si les nitrates sont absorbés en nature et servent à la nutrition des plantes, ou si leur utilité réside dans les produits de leur décomposition. Le second fait, c'est qu'il y a des plantes qui contiennent des quantités considérables de nitrates, dont nous ignorons l'origine, car personne jusqu'à présent n'a fourni la preuve que ces nitrates venaient du sol.

Mes recherches ont eu pour objet de résoudre ces deux questions.

Par ce qui précède on voit que l'étude des nitrates touche aux points les plus difficiles de la physiologie. Avant de commencer ce nouveau travail, j'ai cru devoir chercher une méthode pour doser l'acide nitrique, qui fût assez générale pour s'appliquer à tous les cas que pourrait m'offrir la nature des questions que je voulais traiter, et assez exacte

pour donner à mes conclusions toute la rigueur qui fait l'utilité d'un semblable travail.

Du dosage de l'azote des nitrates en présence des matières organiques.

I. — Le dosage de l'acide nitrique est une opération délicate, qui a présenté une grande incertitude jusqu'au jour où l'honorable M. Pelouze a publié son beau Mémoire sur l'essai des salpêtres.

Lorsqu'on ajoute du nitrate de potasse à une dissolution acide de protochlorure de fer, si l'on porte le liquide à l'ébullition, une partie du sel de fer passe au maximum d'oxydation; en même temps, il se dégage un mélange de bioxyde d'azote et d'acide hydrochlorique.

D'un autre côté, lorsqu'on verse une dissolution d'hypermanganate de potasse dans une dissolution de protochlorure de fer, immédiatement l'hypermanganate se décolore et le sel de fer se suroxyde. On reconnaît avec certitude, et à une très-grande approximation près, que la totalité du fer a été suroxydée lorsque la liqueur prend une nuance rosée, produite par un léger excès d'hypermanganate.

M. Pelouze a tiré le parti le plus heureux de ces deux réactions pour doser l'acide nitrique. En effet, si à une dissolution titrée de protochlorure de fer on ajoute un poids de nitrate de potasse insuffisant pour peroxyder la totalité du fer, au moyen d'une dissolution également titrée d'hypermanganate de potasse, on peut évaluer combien il reste de fer à l'état de protoxyde dans la liqueur. De cette connaissance, on déduit la quantité de fer qui a été peroxydée, et de celui-ci le poids de l'acide nitrique qui a opéré cette peroxydation.

Ce procédé, excellent sous tous les rapports, fournit des indications d'une grande exactitude : malheureusement on ne peut pas l'employer lorsque le nitrate de potasse est accompagné par une substance capable de réduire l'hypermanganate de potasse. Si le nitrate était mêlé à de l'acide

oxalique, à du sucre ou de la gomme, une partie de l'hypermanganate d'essai serait réduite par ces matières, et le dosage serait inexact. Si la liqueur était colorée, le procédé serait encore inapplicable; car il serait impossible d'apercevoir la coloration produite par l'hypermanganate lorsque tout le fer est peroxydé.

Dès l'origine, M. Pelouze avait signalé ces deux cas auxquels son procédé ne peut s'appliquer. Mais, comme toutes les méthodes précises et fondées sur des faits nouveaux, le procédé de M. Pelouze contenait en germe le moyen de lever cette difficulté.

II. — Lorsqu'on fait bouillir, avons-nous dit, une dissolution de protochlorure de fer avec du nitrate de potasse, en même temps que les $\frac{3}{5}$ de l'oxygène se portent sur le fer, il se dégage un équivalent de bioxyde d'azote ($Az\,O^2$), mêlé à un excès d'acide hydrochlorique.

En effet :

$$Az\,O^5 + 6\,Fe\,Cl + 3\,H\,Cl = Az\,O^2 + 3\,Fe^2\,Cl^3 + 3\,HO.$$

Plus récemment, M. Schlœsing a eu l'idée de recueillir ce bioxyde d'azote et de régénérer à son aide de l'acide nitrique, dont il estimait ensuite la quantité à l'aide d'une liqueur alcaline titrée. Les avantages que M. Schlœsing trouve à ce changement, c'est de rendre le procédé plus général. Cependant, il résulte des exemples rapportés par l'auteur que la présence d'une matière organique diminue la sensibilité de ses indications. Mais, du reste, quelque valeur que puisse avoir le procédé de M. Schlœsing, le nombre des dosages que je prévoyais était trop considérable : il me fallait une méthode plus expéditive.

III. Depuis longtemps, M. Kuhlmann a signalé aux chimistes la facilité avec laquelle l'acide nitrique et tous les oxydes d'azote peuvent se changer en ammoniaque; c'est en déterminant avec soin toutes les conditions d'une réaction de ce genre, que j'ai pu régulariser un procédé dans lequel

je dose l'acide nitrique à l'état d'ammoniaque. La présence d'une matière organique n'altère en rien les indications du procédé (1), et, à l'aide des précautions que je vais décrire, son exactitude est si grande, qu'on peut presque doser l'azote des nitrates avec autant d'exactitude que l'azote de l'ammoniaque. Lorsqu'on opère sur de petites quantités de nitrate, les variations qu'on observe oscillent entre $\frac{1}{10}$ à $\frac{3}{10}$ de milligramme. Lorsqu'on opère sur des quantités considérables de nitrate, les erreurs peuvent s'élever jusqu'à $\frac{6}{10}$ de milligramme, rarement elles vont au delà.

Reprenant la réaction fondamentale du nitrate de potasse sur le protochlorure de fer, je me suis demandé ce qui arriverait si l'on faisait passer le bioxyde d'azote qui se dégage, mêlé à un grand excès d'hydrogène, dans un tube rempli d'éponge de platine qu'on chaufferait au rouge. Ce qui arrive, c'est que la totalité du bioxyde d'azote passe à l'état d'ammoniaque, et que l'analyse dure à peu près un quart d'heure. Il n'est pas besoin de dire qu'on absorbe l'ammoniaque à l'aide d'un acide titré; que le nitrate soit mêlé à une matière organique, à de l'acide oxalique, à du sucre, à du tannin, à toute espèce d'infusions végétales, à de l'herbe sèche, à de la farine, etc., etc., la réaction conserve la même netteté et le procédé la même exactitude.

Du reste, on en jugera mieux par les exemple suivants :

	Nitrate empl.	Azote contenu.	Azote obtenu.	Différences.
	gr	gr	gr	
I.	0,040	0,00554	0,00555	+0,00001
II.	0,010	0,00138	0,00143	+0,00005
III.	0,040	0,00554	0,00557	+0.00003
IV.	0,040	0,00554	0,00572	+0,00018

En ajoutant $0^{gr},50$ de tannin au dosage V, et $0^{gr},50$ d'acide oxalique au dosage VI, on a obtenu :

---

(1) Pour la description du mode opératoire, voyez à l'appendice, page 330 et suivantes.

V.	0,040 gr	0,00554 gr	0,00548 gr	—0,00006
VI	0,040	0,00554	0,00555	+0,00001

Analyses faites par M. Stœssner.

VIII.	0,010	0,001384	0,00134	0,00004
IX.	0,010	0,001384	0,00125	0,00013

Tant qu'on opère sur de très-petites quantités de nitrate, le procédé fournit des résultats d'une exactitude remarquable. On peut porter sans inconvénient la quantité d'azote du nitrate jusqu'à 8 et 10 milligrammes. Mais au delà de cette limite l'exactitude ne se maintient plus au même degré. On éprouve des pertes qui s'élèvent de plus en plus à mesure qu'on opère sur un poids plus fort de nitrate.

Ce qui fait le grand avantage de ce procédé, c'est qu'il est très-expéditif et que deux petits ballons suffisent pour l'appliquer.

Lorsqu'on opère avec de l'éponge de platine très-poreuse et nouvellement préparée, on peut transformer des quantités considérables de bioxyde d'azote en ammoniaque; mais après quatre ou cinq opérations l'éponge perd beaucoup de son efficacité, les dosages accusent des pertes de plus en plus fortes. Au contraire, si, dès l'origine, on se sert de l'éponge de platine pour doser de très-petites quantités de nitrate, le même tube peut servir très-longtemps. Pour le dosage des nitrates dans l'eau de pluie et dans les eaux de rivière, le procédé avec l'éponge de platine est excellent: c'est celui auquel j'ai habituellement recours.

Lorsqu'il s'agit de petites quantités de nitrate, le coke lavé à l'acide hydrochlorique et calciné en vases clos, le coke platiné d'après les indications de M. Stenhouse, m'ont donné aussi de bons résultats; mais je ne m'en suis pas servi assez longtemps pour en conseiller l'usage de préférence à l'éponge de platine. La braise de boulanger est bien moins efficace que le coke. L'éponge de fer est d'un emploi commode et satisfaisant.

IV.—Le procédé que je viens de décrire n'est pas le seul à l'aide duquel on puisse doser les nitrates. Si, au lieu de faire réagir le bioxyde d'azote et l'hydrogène sur l'éponge de platine, on fait réagir le bioxyde d'azote et l'hydrogène sulfuré dans un tube rempli de chaux sodée, quelle que soit la quantité de nitrate sur laquelle on opère, le procédé a la même valeur. J'ai pu doser ainsi jusqu'à 100 milligrammes d'azote. Lorsqu'il s'agit de quantités très-faibles de nitrate, je préfère employer l'éponge de platine, parce que le procédé est plus simple et plus expéditif. Cependant, avec l'hydrogène sulfuré, même lorsqu'on opère sur de très-petites quantités de nitrate, on obtient des résultats excellents. Du reste, on jugera mieux la valeur de la méthode par ses résultats.

Voici donc quelques exemples :

	Nitrate employé.	Azote cont.	Azote obtenu.	Différences.
	gr	gr	gr	
N° 1.	0,251	0,03470	0,03458	—0,00012
2.	0,201	0,02781	0,02797	+0,00016
3.	0,200	0,02770	0,02848	+0,00070
4.	0,128	0,01770	0,01747	—0,00023
5.	0,100	0,01384	0,01387	+0,00003
		Dosages plus	*récents.*	
N° 6.	0,200	0,02770	0,02780	+0,00018
7-8.	0,800	0,11070	0,11070	0,00000
9.	0,040	0,00554	0,00555	+0,00001
10.	0,020	0,00277	0,00282	+0,00005

En ajoutant une matière organique soluble au nitrate. Aux analyses 11 et 12, on a ajouté $0^{gr},50$ d'acide oxalique; aux analyses 13 et 14, on a ajouté $0^{gr},50$ de sucre blanc.

N° 11.	0,2000	0,02770	0,02763	—0,00007
12.	0,2000	0,02770	0,02790	+0,00020
13.	0,2000	0,02770	0,02760	—0,00010
14.	0,2000	0,02770	0,02740	—0,00030

En opérant sur de très-petites quantités de nitrate, par M. Stœssner :

	Nitrate empl.	Azote cont.	Azote obtenu.	Différences.
	gr.	gr.	gr.	
N° 15.	0,0100	0,00138	0,00146	+0,00008
16.	0,0100	0,00138	0,00146	+0,00008
17.	0,0060	0,00083	0,00100	+0,00017 } (1)
18.	0,0096	0,00136	0,00152	+0,00016 } (1)

Je rapporterai encore, comme exemple, les quatre résultats suivants : à l'analyse 19, on avait ajouté 2 grammes de sucre ; à l'analyse 20, 50 grammes d'une forte infusion de café ; à l'analyse 21, 3 grammes de foin desséché, et à l'analyse 22, $0^{gr},50$ de farine.

	gr	gr	gr	
19.	0,200	0,0277	0,0279	+0,0002
20	0,190	0,0263	0,0268	+0,0005
21.	0,200	0,0235	0,0277	+0,0003
22.	0,170	0,0236	0,0235	−0,0001

Les analyses 20, 21 et 22 ont été faites sur des poids de nitre qui m'étaient inconnus. Les poids étaient pris par M. Pelouze, et le nitre était mêlé par ce savant lui-même aux substances que je viens de rapporter.

Par ce qui précède, on voit que lorsqu'on opère sur des petites quantités de nitre avec l'hydrogène et l'éponge de platine, les erreurs sont comprises entre $\frac{1}{10}$ et $\frac{3}{40}$ de milligramme d'azote. Elles peuvent s'élever jusqu'à $\frac{6}{10}$ de milligramme lorsqu'on opère avec de l'hydrogène sulfuré. Avec l'hydrogène sulfuré, que le poids du nitre sur lequel on opère soit fort ou faible, de 100 milligrammes ou seulement de 10, la limite des variations reste la même.

---

(1) On a titré à dessein ces deux analyses en se plaçant dans des conditions défavorables. La liqueur alcaline était trop concentrée, car $17^{div.},8 = 0^{gr},005625$ d'azote, tandis que pour les analyses antérieures $23^{div.},4 = 0^{gr},005625$ d'azote.



Dans le second procédé que je viens de décrire, avant de faire réagir le bioxyde d'azote et l'hydrogène sulfuré, il faut purger l'appareil de tout l'air qu'il contient. L'hydrogène est très-commode pour cet usage. J'en dégage même pendant tout le cours de l'opération, afin d'éviter les soubresauts causés par l'ébullition du liquide dans le ballon. Du reste, comme dans la réaction du bioxyde d'azote et d'hydrogène sulfuré sur la chaux sodée il ne se produit que de l'ammoniaque, du sulfure de calcium et du sulfate de chaux, sans aucun autre gaz, le courant d'hydrogène a l'avantage de balayer le tube et de diminuer les chances de perte.

La nécessité d'employer deux gaz différents et de veiller à leur production régulière et continue pourrait faire croire que le procédé est d'une application difficile et laborieuse. Il en serait, en effet, peut-être ainsi si l'on produisait les gaz dans de simples flacons, en ajoutant de temps en temps un peu d'acide pour entretenir le dégagement. Mais, à l'aide d'un nouvel appareil très-simple, qui est une modification de la lampe à hydrogène de Dobeireiner, on évite tous ces inconvénients. Lorsque l'appareil est une fois monté, on a sous la main une source de gaz pour un très-grand nombre de dosages. Le gaz se produit au moment des besoins. Si l'on en consomme beaucoup, il s'en produit beaucoup; si l'on en consomme peu, il s'en produit peu; si l'on n'en consomme point, il ne s'en produit point. Enfin, la production s'opère sous une pression forte ou faible, au gré de l'opérateur. Les robinets d'échappement étant ouverts au point convenable, on n'a plus besoin de s'en occuper; le dégagement continue avec toute la régularité d'un écoulement constant (1).

Lorsqu'on possède tout le petit matériel que ces sortes de dosages exigent, une demi-heure suffit amplement pour faire

(1) Voyez à l'appendice pour la description de l'appareil, page 332

une opération, cinq minutes pour chasser l'air de l'appareil, dix minutes pour la réaction du nitrate sur le sel de fer, cinq minutes pour balayer le tube par un courant hydrogène, et dix minutes pour démonter le tube à boule, en retirer l'acide et en prendre le titre.

V. — Enfin, en partant toujours de la réaction du nitrate de potasse sur le protochlorure de fer, on peut encore instituer une méthode différente des deux précédentes pour doser l'azote des nitrates. En effet, on peut réduire le bioxyde d'azote qui se dégage en le faisant passer dans un tube rempli de cuivre métallique; on procède alors comme s'il s'agissait d'un dosage d'azote par le procédé de M. Dumas.

Pour chasser l'air de l'appareil, on emploie l'acide carbonique, dont on maintient un dégagement modéré pendant tout le temps que dure la réaction. Ce procédé, dont je rapporte un exemple, est susceptible d'une précision satisfaisante; mais il est bien moins commode que les deux autres. Pour chasser l'air qui adhère à la surface du cuivre, il faut faire passer pendant très-longtemps un courant d'acide carbonique dans le tube, et malgré cette précaution on est exposé à doser trop haut.

Du reste, non-seulement ce procédé est plus long, moins exact que les deux autres, mais il est encore moins général. En effet, il y a des matières organiques qui se décomposent et produisent un dégagement d'*azote* lorsqu'on les chauffe avec de l'acide nitrique, si cet acide contient des traces d'acide nitreux ou de bioxyde d'azote. L'urée, entre autres, présente cette réaction. Il est évident que la présence d'une matière organique douée de cette propriété troublerait les indications de ce procédé, puisque l'azote qu'elle aurait dégagé se mêlerait à l'azote provenant du nitre. Au contraire, une telle matière serait sans influence sur les deux premiers procédés, parce que l'azote gazeux ne forme pas d'ammoniaque dans les conditions où le bioxyde d'azote, lui, au contraire, se change intégralement en cet alcali.

Voici, du reste, l'exemple dont je parlais :

	Azote contenu.		Azote obtenu.		Differ.
0gr,040 nitrate employé	0,00554	=	0,00628	+	0,0007

Ainsi, pour nous résumer et pour conclure de tout ce qui précède, il me semble résulter nettement :

1°. Qu'avant le 13 août, époque de mon dépôt cacheté, on ignorait que les nitrates sont absorbés en nature par les plantes, et que l'azote de ces sels passe directement et sans changer d'état dans l'intimité et la constitution du tissu végétal.

2°. A l'égard des plantes qui contiennent des nitrates, nous ignorons encore si ces sels viennent du sol ou bien s'ils sont un produit de l'activité végétale.

3°. Enfin, à l'égard du dosage de l'azote des nitrates, il résulte des procédés que je viens de décrire, qu'on peut fonder sur la transformation du bioxyde d'azote en ammoniaque une méthode nouvelle d'une grande exactitude pour doser les nitrates, en présence des matières organiques.

Et maintenant que l'on connaît les procédés dont je me suis servi pour doser les nitrates, il me reste à parler des résultats que j'ai obtenus en étudiant l'influence de ces sels sur la végétation ; ce sera le sujet d'un second Mémoire.

APPENDICE.

Comment faut-il représenter la réaction de l'hydrogène sulfuré sur le bioxyde d'azote ?

Lorsqu'on veut doser l'azote d'un nitrate au moyen de l'hydrogène sulfuré, il faut, avons-nous dit, chasser l'air qui remplit les appareils au moyen d'un courant d'hydrogène. A l'origine, j'avais cru que l'hydrogène ne servait pas seulement pour balayer le tube, mais qu'il prenait part à la réaction, et sous l'impression de cette idée, j'avais

représenté la réaction par l'équation suivante :

$$\left.\begin{matrix} 2\,SH \\ H^x \end{matrix}\right\} + Az\,O^2 + 2\,Ca\,O = Az\,H^3 + SO^3\,Ca\,O + S\,Ca + H^{x-1}.$$

Dans cette supposition, 2 équivalents d'hydrogène à l'état naissant, fournis par l'hydrogène sulfuré, en se combinant avec 1 équivalent d'azote auraient formé le groupe $Az\,H^2$, et c'est par une action consécutive que celui-ci, en se combinant avec un troisième équivalent d'hydrogène à l'état ordinaire, aurait formé de l'ammoniaque. Si les choses se passaient ainsi, la chimie moléculaire y aurait gagné un fait intéressant. Alors, en effet, on aurait eu l'exemple de deux corps simples (l'hydrogène et l'azote), qui ne peuvent, dans les conditions où l'expérience précédente s'accomplit, se combiner qu'à la condition expresse d'être tous les deux à l'état naissant, et qui pourraient cependant produire le groupe $Az\,H^2$, capable de se combiner avec un troisième équivalent d'hydrogène pour former de l'ammoniaque, sans exiger que ce troisième équivalent d'hydrogène fût lui-même à l'état naissant. Ceci reviendrait à dire, d'une manière plus générale, que deux corps simples peuvent former une première combinaison ($Az\,H^2$) dont l'affinité pour l'un de ses constituants (H) serait supérieure à celle de son propre radical (Az).

Afin de m'éclairer sur ce point, j'ai repris l'expérience en remplaçant le courant d'hydrogène par un courant d'azote. Dans ces nouvelles conditions, la réaction a conservé toute sa netteté primitive. Tout le bioxyde d'azote s'est converti en ammoniaque, et par là j'ai acquis la certitude que l'équation suivante exprimait la réaction :

$$3\,HS + Az\,O^2 + 2\,Ca\,O = Az\,H^3 + SO^3\,Ca\,O + S^2\,Ca$$
$$\text{ou } S\,Ca + S,$$

et que l'autre interprétation était mal fondée. C'est aux doutes que ma première manière de voir avait fait naître



dans l'esprit de M. Chevreul et à l'insistance bienveillante de cet illustre savant, que je dois d'avoir rectifié mon opinion à cet égard.

L'air est-il un mélange ou une combinaison ?

La composition à peu près constante de l'air a fait croire pendant longtemps à quelques chimistes que l'air était une véritable combinaison. Il est vrai qu'aujourd'hui cette opinion est à peu près abandonnée. Elle est en effet en opposition avec la loi des volumes en vertu de laquelle nous savons que les gaz se combinent toujours dans un rapport simple. Entre l'oxygène et l'azote de l'air, on ne retrouve pas cette simplicité de rapports, puisque l'un y entre pour $\frac{1}{5}$ et l'autre pour $\frac{4}{5}$ de son volume.

Un autre argument en faveur de l'opinion que l'air est un simple mélange, nous est fourni par la composition de l'air qui est dissous dans l'eau. Cet air présente, en effet, la composition théorique que lui assignent les coefficients de solubilité de l'oxygène et de l'azote.

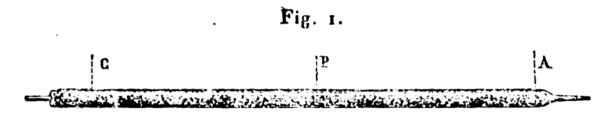
A toutes ces raisons, on pourra désormais ajouter une preuve plus directe. Le protoxyde d'azote, le bioxyde d'azote, mêlés à de l'hydrogène sulfuré, se changent en ammoniaque, lorsqu'on les fait réagir sur la chaux sodée; n'est-il pas évident que si l'air est une combinaison, un mélange d'air et d'hydrogène sulfuré doit donner lieu à une production d'ammoniaque? J'en ai fait bien souvent l'expérience. Elle m'a toujours donné des résultats négatifs. J'avoue que dans toutes ces tentatives, je me préoccupais bien moins de la composition de l'air que de trouver un moyen nouveau pour produire l'ammoniaque au moyen de l'azote atmosphérique.

Description des appareils et des procédés. — Dosage de l'azote des nitrates au moyen de l'hydrogène et de l'éponge de platine.

L'appareil est très-simple. Il se compose essentiellement de trois parties : 1° un tube à combustion ; 2° deux petits ballons ; 3° un appareil pour produire l'hydrogène.

Du tube à combustion. — Il doit avoir de 60 à 70 centimètres de long. On l'effile par un bout, de manière à ce qu'il se termine par un orifice de la grosseur d'un tuyau de plume, *fig.* 1. En A on introduit un tampon d'asbeste

Fig. 1.



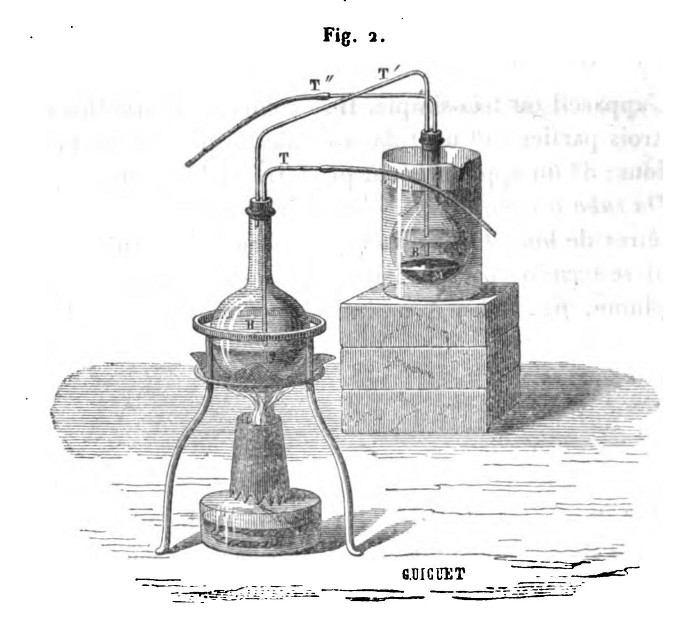
calciné. Dans toute la partie P on remplit le tube avec de l'éponge de platine en fragments gros comme des pois. En C on met de la chaux sodée, et on termine le tube par un nouveau tampon d'asbeste. La couche de chaux sodée est destinée à arrêter l'acide hydrochlorique qui pourrait passer dans le tube et se combiner avec une partie de l'ammoniaque.

Ballons. — Les ballons doivent avoir de 150 à 250 centimètres cubes de capacité. Dans le ballon B, *fig.* 2, on introduit 100 ou 150 grammes d'une dissolution saturée de protochlorure de fer, à laquelle on ajoute 3 à 4 grammes d'acide hydrochlorique concentré. On ajoute à cette dissolution le nitrate.

On munit ce ballon d'un bouchon qui porte deux tubes T et T'. T plonge dans la dissolution de protochlorure de fer ; il est destiné à donner accès au courant d'hydrogène. T', recourbé deux fois à angle droit, met le ballon B en communication avec le ballon B'. Enfin le tube T'' met le ballon

B′ en communication avec le tube à combustion. Le bal-

Fig. 2.



lon B′ contient 200 à 300 grammes de mercure destiné à lui servir de lest. Au-dessus du mercure, on met 20 à 30 grammes d'une dissolution concentrée de potasse caustique, pour arrêter l'acide hydrochlorique qui accompagne le bioxyde d'azote. Le ballon B′ plonge dans un vase à précipité qui est rempli d'eau froide, pour condenser la vapeur qui se dégage du ballon B, et l'empêcher de passer dans le tube à combustion.

Tout étant ainsi préparé, on fait passer dans l'appareil un courant d'hydrogène pour chasser l'air. En même temps, on entoure le tube à combustion de charbons allumés. A l'extrémité du tube à combustion, il se dépose des gouttes d'eau. On favorise leur évaporation en approchant du tube un charbon allumé. Enfin, lorsqu'elles sont dissipées, on

adapte au tube à combustion le tube à boules qui contient 10 centimètres cubes d'un acide sulfurique tiré. On maintient le dégagement d'hydrogène pendant quatre à cinq minutes encore. Alors on chauffe le ballon B, au moyen d'une lampe à esprit-de-vin. On accélère un peu le courant de l'hydrogène. On maintient l'ébullition du ballon pendant dix minutes, après quoi l'analyse est finie. Il ne reste plus qu'à reprendre le titre de l'acide qui est dans le tube à boule.

Dès qu'on commence à chauffer le ballon B, la liqueur se colore. Il est très-avantageux d'employer un grand excès de protochlorure de fer. Même lorsqu'il s'agit de doser seulement $0^{gr},001$ d'azote, j'ai l'habitude d'employer au moins 100 grammes de dissolution de protochlorure de fer. Pris dans son ensemble, l'appareil est représenté sur la *Pl. II*, *fig.* 1. Mais, pour bien en comprendre le jeu, il me reste à décrire l'appareil G, qui sert à produire l'hydrogène.

Nouvel appareil, dit gazogène, *pour produire l'hydrogène, l'hydrogène sulfuré, l'acide carbonique, etc., etc.*

C'est appareil n'est qu'une variante de la lampe à gaz de Dobeireiner. C'est toujours une cloche qui plonge dans un vase cylindrique de verre. A-t-on besoin de gaz, le liquide acide L, *fig.* 3, vient attaquer le zinc en *z*, et le gaz se dégage en R. N'a-t-on plus besoin de gaz, l'hydrogène qui se produit presse sur le liquide en *z* et le fait refluer entre l'espace E, qui sépare la cloche et le vase cylindrique.

Je dis que mon appareil diffère de la lampe de Dobeireiner. En effet, au moyen d'une rondelle de caoutchouc, placée sous la platine de fonte supérieure, on ferme complétement le vase cylindrique extérieur. Il en résulte que si l'on ferme le robinet R′ lorsque le liquide est reflué en E, l'air fait ressort et tend à pousser l'acide sur le zinc

lorsqu'on donne issue au gaz par le robinet R. Le résultat

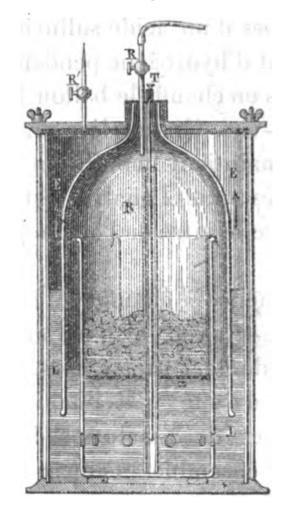


Fig. 3

de cette disposition, c'est de produire le gaz sous pression. Veut-on changer le liquide acide qui produit le gaz? Pour cela il n'est pas nécessaire de démonter l'appareil, il suffit d'ouvrir les deux robinets R et R, de déboucher le tube T, et d'y adapter un tube de caoutchouc assez long pour fonctionner comme la plus longue branche d'un siphon; alors on ferme les robinets R, R', la pression du gaz amorce le siphon; on ouvre les deux robinets, et toute la liqueur s'écoule.

Cet appareil est extrêmement commode (1).

Du dosage de l'azote des nitrates au moyen de l'hydrogène sulfuré et de la chaux sodée.

L'appareil ne diffère pas essentiellement du précédent, si ce n'est par le tube de combustion qui est rempli de chaux sodée, et par l'appareil additionnel G' qui sert au dégagement

(1) J'ai construit un autre modèle du même appareil plus simple et moins cher que le précédent. J'en publierai la description dans un prochain cahier.

de l'hydrogène sulfuré. Pris dans son ensemble, je le représente, *Pl. II, fig.* 2 (1) :

T, tube rempli de chaux sodée ;
G, appareil qui produit l'hydrogène ;
G', appareil qui produit l'hydrogène sulfuré ;
B, B', les deux ballons ;
V, vase plein d'eau dans lequel on plonge le ballon B'.

B porte deux tubes T et T' : T, par où l'hydrogène arrive ; il plonge dans le protochlorure de fer ; T', qui met le ballon B en communication avec B'. Le bouchon B' porte trois tubes : T', qui amène le bioxyde d'azote ; T''', qui amène l'hydrogène sulfuré, et T'', qui met en communication le ballon B' avec le tube à combustion.

Le mode opératoire est à peu près le même qu'avec l'hydrogène et l'éponge de platine.

Tout étant prêt, le protochlorure de fer et le nitrate étant introduits dans le ballon B, on entoure le tube à combustion de charbons allumés et on fait passer un courant

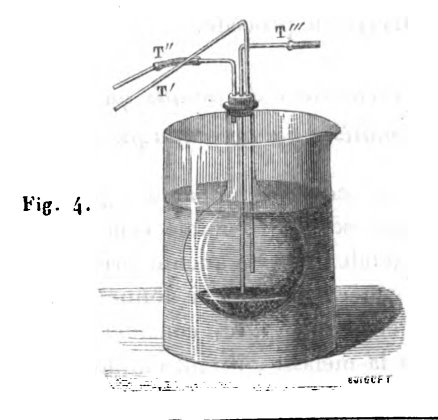


Fig. 4.

(1) Dans le dessin on représente le tube à combustion entouré de clinquant ; c'est par erreur : il vaut mieux laisser le tube sans enveloppe pour suivre le travail de l'hydrogène sulfuré.

d'hydrogène dans tout l'appareil. Il sort du tube beaucoup de vapeur d'eau. Lorsque cette production de vapeur a cessé, on adapte au tube à combustion un tube à boule qui contient l'acide titré. On continue le dégagement d'hydrogène; mais on le ralentit. On ne laisse plus passer que bulle par bulle. On commence à chauffer le ballon B. D'un autre côté, on commence à dégager l'hydrogène sulfuré, de manière à ce qu'il y ait 3 à 4 centimètres de chaux sodée attaquée lorsque le liquide commence à bouillir dans le ballon B. A ce moment, on règle le robinet de l'hydrogène sulfuré de manière à ce que les bulles se succèdent assez vite pour former un véritable courant de gaz, et on laisse aller les choses. Il faut toujours faire en sorte qu'il y ait au moins 15 centimètres de chaux sodée intacte en avant du tube à boules lorsque l'analyse est terminée. Après dix minutes d'ébullition, on arrête le dégagement de l'hydrogène sulfuré. On laisse passer l'hydrogène pendant quatre à cinq minutes encore, et puis tout est fini.

Lorsqu'on possède tout le petit matériel que ces sortes de dosages exigent, il faut moins de temps pour faire une analyse que pour décrire le procédé.

De quelques précautions de détails qu'il faut prendre, suivant la matière qui accompagne les nitrates.

Si le nitrate est accompagné par une petite quantité de matière organique soluble, comme cela se présente dans une infusion végétale, il n'y a aucune précaution spéciale; les indications générales que j'ai données suffisent. Si la quantité de matière organique est considérable, comme cela se présente dans la mélasse, il faut employer beaucoup de dissolution de protochlorure de fer; il faut en porter la quantité à 300 ou 400 grammes. Si la matière organique mousse, il faut employer beaucoup de dissolution de protochlorure et ajouter un morceau de beurre dans le ballon B.

On sait que les corps gras empêchent l'écume de se former. Le beurre m'a toujours réussi. Si le nitre était associé à 3 ou 4 grammes de matière sèche, insoluble, à de l'herbe par exemple, l'emploi du beurre est de toute nécessité. Lorsqu'il s'agit de doser le nitre qu'une plante contient, je réduis celle-ci en poudre, j'en prends 10 à 100 grammes, je l'épuise par l'eau bouillante, je concentre l'infusion, et j'opère comme à l'ordinaire. Pour doser le nitre dans la terre, je procède de la même manière, j'épuise par l'eau bouillante, je concentre la liqueur, et j'opère comme avec une infusion végétale.

Préparation de la dissolution de protochlorure de fer.

On prend une capsule de porcelaine de 4 à 5 litres de capacité; on y met environ 1 kilogramme de pointes de Paris, et on verse dessus de l'acide hydrochlorique ordinaire jusqu'à ce que le liquide surnage d'environ 4 à 5 centimètres. On met alors la capsule sur le feu. L'action de l'acide se produit bientôt avec une grande énergie. Le liquide monte, on retire la capsule du feu, on attend que l'action se modère; puis on remet sur le feu et on fait bouillir jusqu'à ce qu'on aperçoive une pellicule de cristaux à la surface du liquide. Alors, avec une spatule de porcelaine, on écume la surface du liquide, puis on le décante dans une autre capsule, où il ne tarde pas à se prendre en masse. Les cristaux, redissous dans leur poids d'eau, forment ma dissolution usuelle de protochlorure de fer.

Quant au fer qui reste comme résidu de la première opération, on verse encore dessus de l'acide hydrochlorique, et on procède comme la première fois. J'ai l'habitude de mêler le résidu de la seconde attaque avec le fer d'une nouvelle opération.

RECHERCHES SUR LA PYROXYLINE;

PAR M. A. BÉCHAMP,

Professeur-adjoint à l'École supérieure de Pharmacie de Strasbourg.

Présenté à l'Académie des Sciences le 12 novembre 1855.

DEUXIÈME MÉMOIRE.

1. Dans ce nouveau travail, je me suis proposé d'étudier l'action des alcalis et celle des agents réducteurs sur la pyroxyline, et de rechercher quelle peut être la constitution chimique de ce curieux composé.

2. L'acide nitrique qui existe en combinaison dans la pyroxyline, peut être éliminé successivement sous l'influence des alcalis, en donnant naissance à des composés analogues à la pyroxyline, mais dans lesquels la quantité de l'élément nitrique va en décroissant. L'action des agents réducteurs donne le terme extrême, le coton est régénéré.

3. J'ai été conduit à entreprendre ce travail par l'étude comparée des produits nitrés que l'on obtient par l'action de l'acide nitrique sur des matières organiques diverses.

En effet, lorsque l'acide nitrique agit sur une substance organique dans des conditions favorables, il s'y unit avec élimination d'eau; lorsque la benzine, par exemple, se transforme en nitrobenzine, on a

$$C^{12}H^{6} + AzO^{5}HO - 2HO = C^{12}H^{5}AzO^{4},$$

et la nitrobenzine ainsi formée (ou les composés nitrés analogues) présente les caractères suivants : les alcalis et les corps réducteurs, lorsqu'ils l'attaquent, laissent toujours l'azote dans la molécule du nouveau composé (aniline et composés de nature semblable) qui prend naissance, et jamais ils ne régénèrent la matière première.

4. Lorsque l'alcool se change en éther nitrique, on a pa-

reillement :

$$C^4H^6O^2 + AzO^5HO - 2HO = C^4H^5O, AzO^5,$$

mais au contraire, par l'action des alcalis et des agents réducteurs, on régénère l'alcool et toujours l'azote est éliminé, soit à l'état d'acide nitrique, soit sous une autre forme, sans que jamais cet azote reste dans la molécule d'un nouveau composé organique.

Il en est de même lorsque l'acide nitrique agit sur la cellulose et sur des corps analogues, et les composés obtenus se comportent comme l'éther nitrique à l'égard des mêmes réactifs ; en un mot, ils se comportent, dans ce cas, comme de véritables nitrates. Cette opinion avait déjà été émise par M. Pelouze, dans son travail sur la xyloïdine ou fécule nitrique (1).

I. — *Action des alcalis.*

1. J'ai étudié l'action des alcalis (celle de l'ammoniaque et celle des alcalis fixes) dans deux conditions différentes.

1°. *En présence de l'eau.* — L'action de l'ammoniaque sur la pyroxyline humide consiste à enlever de l'acide nitrique à l'état d'azotate d'ammoniaque ; mais les résultats sont mal définis ; celle de la potasse en dissolution dans l'eau est un peu plus nette : elle enlève aussi de l'acide nitrique, à l'état de nitrate de potasse, en produisant des composés moins nitriques que la pyroxyline, mais à la fin, entre autres produits, elle donne du sucre.

2°. *En présence de l'éther alcoolisé.* — Dans cette circonstance l'ammoniaque et la potasse conduisent, la première à un terme nitrique qui diffère peu de la pyroxyline, la seconde à un terme encore moins nitrique.

2. *Action de l'ammoniaque sur la pyroxyline humide.* — Si l'on fait passer du gaz ammoniac sur la modification soluble ou sur la modification insoluble de la pyroxyline imprégnée d'eau, tant que le gaz est absorbé, il se forme de

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* tome VII, page 713.

l'azotate d'ammoniaque que l'on peut enlever par des lavages à l'eau. Le résidu desséché présente l'aspect de la pyroxyline ; il est encore très-fulminant, mais il est soluble dans de l'éther beaucoup plus alcoolisé que celui que l'on emploie pour dissoudre la pyroxyline. Si l'on prolonge l'action de l'ammoniaque dans le but d'enlever tout l'acide nitrique, et si la température s'élève, la pyroxyline se désagrége et la matière brunit fortement.

3. *Action de la potasse caustique sur la pyroxyline en présence de l'eau.* — Les deux modifications de la pyroxyline se dissolvent dans une lessive médiocrement concentrée de potasse ou de soude caustique. Si l'on emploie une quantité suffisante d'alcali, si l'on chauffe entre 60 et 80 degrés, et si l'on arrête l'action avant que toute la pyroxyline soit dissoute, la liqueur filtrée donne par les acides étendus un précipité gélatiniforme. Ce précipité fuse encore lorsqu'il a été desséché, mais en laissant un abondant résidu de charbon; il est soluble dans l'alcool bouillant ou à froid dans l'alcool peu éthéré. Cette dissolution supporte une assez grande quantité d'eau sans se troubler, et l'acétate de plomb ammoniacal détermine dans cette liqueur la formation d'un précipité volumineux. Le précipité plombique, pas plus que le composé nitrique, ne m'a donné des résultats satisfaisants à l'analyse. Si l'on continue, au contraire, de chauffer la liqueur alcaline en maintenant la température entre 50 et 60 degrés, elle brunit, et au bout de quelque temps les acides n'y occasionnent plus de précipité. Si l'on arrête l'action de l'alcali un peu avant ce terme en saturant *à point* par l'acide sulfurique étendu, il est possible de constater qu'il s'est formé du sucre. Pour cela, on évapore la liqueur au bain-marie, et l'on reprend la masse sirupeuse ainsi obtenue, par l'alcool concentré; cet alcool laisse un résidu salin qui consiste en un mélange de sulfate, de nitrate et de nitrite de potasse, et tient en dissolution une certaine quantité de sucre.

La formation du sucre a été mise hors de doute dans trois expériences distinctes. La dissolution alcoolique a été évaporée presque jusqu'à siccité et maintenue à 100 degrés jusqu'à ce que tout l'alcool se fût dégagé. J'ai fait fermenter le produit de cette évaporation et constaté un abondant dégagement d'acide carbonique. Le résidu de la fermentation, distillé une première fois et le produit rectifié sur du carbonate de potasse sec, m'a donné de l'alcool que j'ai caractérisé en l'enflammant et en le transformant en éther acétique.

La quantité de ce sucre n'a pas pu être dosée, car une grande partie se transforme successivement en acide glucique, en acide apoglucique (1) et en acides bruns que l'acide sulfurique précipite en partie de la dissolution et qui empêchent d'obtenir le sucre à l'état cristallisé. Je rappellerai que la fécule et le ligneux traités par la potasse caustique ne donnent pas de matières brunes, tandis que le glucose, quelle que soit son espèce, comme on sait, brunit fortement et très-rapidement. Ainsi la pyroxyline traitée par la potasse caustique régénère du sucre. Ce sucre doit être envisagé comme formé sous l'influence des alcalis; il ne provient pas de la pyroxyline, car la pyroxyline traitée par des agents réducteurs convenablement choisis régénère entièrement le coton primitif, comme je le montrerai dans la suite de ce Mémoire. Il est assurément fort curieux de voir le sucre se former ainsi sous une influence alcaline, et c'est, je crois, la première fois que ce résultat est obtenu.

4. Si l'action des alcalis est difficile à limiter lorsqu'ils agissent en présence de l'eau sur la pyroxyline, il n'en est plus de même lorsqu'on les fait réagir sur la dissolution éthéro-alcoolique de cette substance.

5. *Action du gaz ammoniac sur la dissolution éthéro-*

---

(1) Berzelius avait déjà constaté la formation de ces acides. (Rapport annuel pour 1848, page 246.)



alcoolique de pyroxyline. — Je rappellerai que cette action décompose la pyroxyline avec formation d'azotate d'ammoniaque et d'un composé moins nitrique que la pyroxyline (1). L'analyse de ce composé a conduit à la formule

$$C^{24} H^{17} O^{17}, 4 Az O^5$$

pour le produit séché à 100 degrés, et à celle-ci :

$$C^{24} H^{17} O^{17}, 4 Az O^5, HO$$

pour le produit séché dans le vide sec à + 20 degrés.

6. *Action de la potasse caustique sur la dissolution éthéro-alcoolique de pyroxyline.* — La potasse caustique décompose la pyroxyline avec formation d'azotate de potasse et d'un composé moins nitrique que le précédent.

Si l'on ajoute dans la dissolution éthéro-alcoolique de pyroxyline une dissolution alcoolique de potasse ou de soude caustique contenant assez de ces hydrates pour enlever tout l'acide nitrique de la pyroxyline, elle se liquéfie tout à coup, et il se forme un magma gélatineux que quelques gouttes d'eau réunissent immédiatement en une masse poisseuse qui se sépare complétement. L'éther alcoolique qui surnage ne contient presque plus de matière organique. La masse poisseuse est une combinaison potassique ou sodique tout à fait insoluble dans l'éther ou dans l'alcool concentré, mais elle est très-soluble dans l'eau, et la dissolution, qui est parfaitement incolore, traverse facilement les filtres. Cette dissolution traitée par un acide, l'acide acétique par exemple, laisse déposer une substance qui a l'apparence d'une gelée de silice. Le précipité a été recueilli sur un filtre et lavé à grande eau, puis séché successivement à la température ordinaire et enfin à 100 degrés.

Le produit desséché se présente sous forme de petits fragments amorphes, jaunâtres, durs, cassants et offrant l'appa-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXXVII, page 207.

rence de la gomme; il est complétement insoluble dans l'eau, mais il est soluble à froid dans l'alcool à 90 degrés centésimaux; la dissolution alcoolique n'est pas visqueuse comme la dissolution éthérée de pyroxyline, et elle traverse facilement les filtres; une petite quantité de matière reste insoluble dans l'alcool. Cette partie insoluble est probablement le même composé que celui qui se forme dans les mêmes circonstances sous l'influence de l'ammoniaque: il y en avait toujours trop peu pour pouvoir en faire l'analyse. Si l'on ajoute de l'eau à cette dissolution alcoolique, elle se trouble, mais le précipité est très-lent à se déposer; il est si ténu, qu'il traverse les pores du papier: un peu d'éther détermine une plus facile séparation. Le précipité lavé à l'eau s'agglomère en se desséchant, il a alors une teinte jaune et un aspect résineux; réduit en poudre, il est blanc; il s'électrise pendant qu'on le broie, et sa poussière, semblable à celle de la colophane, se réunit en houppes sur les parois du mortier. La dissolution alcoolique de cette substance étant additionnée d'eau jusqu'au moment où elle commence à louchir, donne un volumineux précipité blanc par l'acétate de plomb ammoniacal.

D'après tous ces caractères, il est fort probable que le précipité gélatiniforme que les acides occasionnent dans le produit de l'action de la potasse sur la pyroxyline en présence de l'eau, est composé en grande partie de la combinaison que je viens de faire connaître et peut-être aussi de termes encore moins nitriques. Cette combinaison diffère déjà par plusieurs propriétés de celle que j'ai obtenue sous l'influence de l'ammoniaque; je vais montrer qu'elle en diffère aussi par sa composition.

7. *Analyse élémentaire.* — Le nouveau composé a été séché à 100 degrés; mais la perte de poids qu'il éprouve à cette température n'est pas plus forte que celle qu'il éprouve dans le vide sec. Dans la combustion, une longue colonne

de cuivre métallique décomposait complétement le bioxyde d'azote qui aurait pu se dégager.

I. $0^{gr},376$ de matière ont donné 0,155 d'eau, 0,428 d'acide carbonique; d'hydrogène 0,0172 et de carbone 0,117.

II. $0^{gr},477$ de matière ont donné 0,175 d'eau, 0,537 d'acide carbonique; d'hydrogène 0,019 et de carbone 0,1465.

III. $0^{gr},397$ de matière ont donné 0,454 d'acide carbonique; de carbone 0,1238.

IV. $0^{gr},311$ de matière ont donné $24^{cc},96$ d'azote à 0 degré et $0^{m},76$.

V. $0^{gr},513$ de matière ont donné $36^{cc},17$ d'azote à 0 degré et $0^{m},76$.

VI. $0^{gr},377$ de matière ont donné 29 centimètres cubes d'azote à 0 degré et $0^{m},76$.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Moy.
Carbone.	31,12	30,71	31,19	»	»	»	31,01
Hydrog..	4,57	3,98	»	»	»	»	4,27
Azote...	»	»	»	10,11	8,9	9,78	9,59
Oxygène.	»	»	»	»	»	»	55,13

La formule la plus simple qu'il soit possible de déduire de ces nombres est la suivante :

$$C^{24} H^{17} O^{17}, 3 Az O^{5}.$$

En effet, le calcul donne, en centièmes :

Carbone........	31,37
Hydrogène......	3,70
Azote...........	9,15
Oxygène.......	55,78
	100,00

8. Aucune autre combinaison organique ne se forme en

même temps que ce composé. L'acide nitrique perdu par la pyroxyline forme du nitrate de potasse : on peut isoler ce sel en évaporant la liqueur d'où le composé organique nitrique s'est précipité. Ce sel est le seul composé azotique qui prenne naissance, car il n'altère pas une dissolution de sel ferreux, et l'acide sulfurique étendu n'en dégage pas de vapeurs rutilantes; il ne se forme donc pas de nitrite, par conséquent la réaction de la potasse sur la pyroxyline dans les conditions de l'expérience peut se représenter par l'équation suivante (1) :

$$C^{24}H^{17}O^{17}, 5\,AzO^5 + 2\,KO = 2\,AzO^5KO + C^{24}H^{17}O^{17}, 3\,AzO^5.$$

9. Ainsi j'ai obtenu deux nouveaux composés nitriques de la cellulose que j'appellerai *cellulose trinitrique* et *cellulose tétranitrique*. La pyroxyline prendra le nom de *cellulose pentanitrique*.

Sans doute qu'il doit exister encore deux termes moins nitriques de la cellulose, mais les derniers équivalents d'acide azotique sont difficiles à enlever par les alcalis, et lorsqu'on vient à aider leur action par la chaleur, nous avons vu qu'il se forme un produit nitrique dont la composition n'est pas constante et qui contient probablement les termes inférieurs; enfin, lorsque tout élément nitrique a disparu, la cellulose se transforme en sucre.

10. Les trois composés nitriques de la cellulose, la cellulose pentanitrique (pyroxyline), la cellulose tétranitrique et la cellulose trinitrique, se distinguent non-seulement par leur composition définie et par les circonstances spéciales de leur formation, mais encore par plusieurs de leurs propriétés, comme l'action des dissolvants, celle des réactifs et celle de la chaleur. Je vais rapporter ici, en peu de mots, les caractères de ces trois composés.

---

(1) J'admets pour la pyroxyline la formule de M. Pelouze

$$C^{24}H^{17}O^{17}; 5\,AzO^5.$$

11. *Cellulose pentanitrique* (pyroxyline). — 1°. Elle se produit par l'action d'un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique, ou par celle d'un mélange de nitrate de potasse et d'acide sulfurique concentré sur le coton. Si la réaction se fait à froid, la pyroxyline obtenue est insoluble; si la température est un peu élevée, on obtient la modification soluble (1).

2°. Sa composition centésimale est :

Carbone	25,40
Hydrogène	2,99
Azote	12,34
Oxygène	59,27
	100,00

3°. Suivant le mode de sa préparation, elle est soluble ou insoluble dans l'éther peu alcoolisé; elle est insoluble dans l'alcool.

4°. L'acide acétique ne la dissout point, ni à froid, ni à chaud.

5°. L'acide nitrique fumant la dissout, et l'eau précipite de nouveau cette dissolution; mais on ne sait pas si ce précipité est identique à la pyroxyline.

6°. L'acide chlorhydrique ne la dissout qu'à l'aide de la chaleur; mais la combinaison se détruit, et il se dégage du chlore.

7°. La potasse caustique d'une concentration moyenne ne la dissout qu'à l'aide de la chaleur, en donnant naissance à des composés moins nitriques.

8°. L'hydrogène sulfuré paraît sans action sur la dissolution éthéro-alcoolique.

9°. Lorsqu'on la chauffe dans un tube, elle fuse et détone tout à coup à des températures variables (100, 140 ou 150 degrés), mais en laissant toujours dégager d'abord

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXXVII, page 207.

des vapeurs acides mêlées de vapeurs rutilantes. Lorsqu'on la chauffe brusquement, elle fuse sans laisser de charbon.

12. *Cellulose tétranitique.* — 1°. Elle s'obtient par l'action du gaz ammoniaque sur la dissolution éthéro-alcoolique de cellulose pentanitrique.

2°. Sa composition centésimale est la suivante :

Carbone........	28,07
Hydrogène.....	3,32
Azote..........	10,92
Oxygène.......	57,69
	100,00

3°. Ce composé n'est soluble ni dans l'alcool ni dans l'éther; mais si l'on ajoute un peu d'éther à l'alcool ou un peu d'alcool à l'éther, il se dissout rapidement. Il est précipitable par l'eau en flocons assez volumineux, et ces flocons ne s'agglomèrent pas en se desséchant.

4°. L'acide acétique ne le dissout ni à froid ni à chaud.

5°. L'acide nitrique fumant le dissout, et l'eau précipite de nouveau cette dissolution. Le précipité paraît identique avec celui que donne la pyroxyline dans cette circonstance.

6°. L'acide chlorhydrique ne le dissout que sous l'influence de la chaleur; il se dégage du chlore, et la matière se détruit.

7°. Il est insoluble à froid dans une dissolution étendue de potasse caustique; une dissolution concentrée de cet alcali peut le dissoudre, mais alors les acides étendus précipitent le deuxième terme de réduction, la cellulose trinitrique.

8°. L'hydrogène sulfuré agit lentement sur sa dissolution éthéro-alcoolique, il se dépose du soufre.

9°. Chauffé dans un tube au bain d'huile, il laisse dégager des vapeurs rutilantes entre 145 et 150 degrés, et fuse

tout à coup à 158 degrés. Il reste du charbon au fond du tube.

13. *Cellulose trinitrique.* — 1°. Cette combinaison s'obtient par l'action de la potasse caustique sur la dissolution éthéro-alcoolique de cellulose pentanitrique.

2°. Sa composition centésimale est la suivante :

Carbone........	31,37
Hydrogène......	3,70
Azote..........	9,15
Oxygène........	55,78
	100,00

3°. Elle est insoluble dans l'éther, qui se borne à la ramollir; un peu d'alcool détermine aussitôt sa dissolution. L'alcool concentré la dissout à froid. L'eau précipite difficilement cette dissolution, et le précipité, qui est d'une ténuité extrême, s'agglomère en se desséchant.

4°. L'acide acétique ne la dissout pas à froid; l'acide bouillant la dissout complétement; mais presque tout se précipite par le refroidissement.

5°. L'acide nitrique fumant la dissout comme les précédentes combinaisons.

6°. L'acide chlorhydrique en dissout un peu à froid, beaucoup à chaud; l'eau précipite cette dissolution. Si l'on continue de chauffer, il se dégage du chlore, et le composé se détruit.

7°. La potasse caustique, même en dissolution étendue, la dissout facilement, et les acides séparent de nouveau le composé primitif sans altération sensible.

8°. L'hydrogène sulfuré agit rapidement sur la dissolution alcoolique; il se dépose du soufre.

9°. Enfin, chauffée dans un tube au bain d'huile, elle résiste à l'action de la chaleur jusque vers 160 degrés, car on n'aperçoit pas de vapeurs rutilantes dans le tube; mais,

lorsque le thermomètre marque 165 degrés, elle fuse tout à coup en laissant un abondant résidu de charbon.

14. J'ajouterai aux caractères des trois combinaisons précédentes ceux de la xyloïdine, parce qu'on a confondu pendant longtemps sous le nom de xyloïdine des produits fort différents, et notamment les celluloses nitriques.

1°. La xyloïdine se produit par l'action de l'acide nitrique fumant sur la fécule, et en précipitant la dissolution acide par l'eau.

2°. En adoptant la formule de M. Pelouze

$$C^{12} H^9 O^9, Az O^5,$$

elle renferme, sur 100 parties :

Carbone........	34,78
Hydrogène......	4,38
Azote..........	6,76
Oxygène........	54,08
	100,00

3°. Elle n'est soluble ni dans l'éther, ni dans l'alcool, ni dans l'éther alcoolisé.

4°. L'acide nitrique fumant la dissout, ainsi que l'acide nitrique faible, qui ne dissout pas la pyroxyline.

5°. L'acide acétique la dissout facilement, même à froid.

6°. L'acide chlorhydrique la dissout et l'altère rapidement.

7°. La potasse caustique en dissolution étendue ne la dissout point.

8°. Chauffée dans un tube au bain d'huile, elle ne fuse que vers 180 ou 190 degrés, en laissant un très-grand résidu de charbon.

15. Mais le caractère exceptionnel qui distingue les celluloses nitriques de la xyloïdine, c'est l'action des agents réducteurs : cette action régénère l'amidon de la xyloïdine, et



la cellulose des celluloses nitriques. Je reviendrai sur la première réduction dans un autre Mémoire; je vais ici décrire la réduction des dérivés nitriques de la cellulose.

II. — *Action des agents réducteurs sur la pyroxyline.*

1. L'acide sulfureux est sans action sur la pyroxyline en présence de l'eau, soit que l'on opère à froid ou sous l'influence de la chaleur; dans une expérience qui a duré trois mois, je n'ai pas pu constater la formation d'une quantité sensible d'acide sulfurique.

2. L'acide sulfhydrique est sans action apparente sur la pyroxyline dissoute dans l'éther alcoolisé. Mais les dissolutions alcooliques peu éthérées de cellulose tétranitrique et de cellulose trinitrique sont lentement attaquées, la dernière plus rapidement que la première : il se forme un dépôt cristallin de soufre, et ensuite un précipité floconneux de matière organique. Le précipité, recueilli sur un filtre, se dissout dans l'eau en laissant du soufre pour résidu. La dissolution aqueuse, traitée par l'alcool concentré, laisse déposer une substance blanche qui se dessèche en lamelles transparentes. Ce produit ne fuse plus, et il contient du soufre que je n'ai pas encore réussi à enlever. Ce composé est probablement un mélange qui contient de la cellulose dans un état particulier.

Après avoir vainement tenté de réduire, de régénérer le coton de la pyroxyline, je me suis enfin servi des sels ferreux, et mes tentatives ont été couronnées de succès.

3. *Action du protochlorure de fer sur la pyroxyline.* — Cette action est la suivante : tout l'azote de la pyroxyline se dégage à l'état de bioxyde d'azote pur, en même temps le protoxyde de fer se peroxyde et le coton se régénère en conservant sa texture et ses propriétés physiques ordinaires. Voici les faits.

Lorsqu'on introduit la pyroxyline (la modification soluble ou l'insoluble) dans une dissolution assez concentrée

et en excès de protochlorure de fer (je prépare cette dissolution en traitant la limaille de fer par l'acide chlorhydrique du commerce étendu de deux fois son volume d'eau), on n'observe rien de particulier d'abord; mais, au bout de quelques jours, à froid déjà, on remarque que la pyroxyline devient ocreuse, le sel ferreux se fonce en couleur, et l'on sent l'odeur de l'acide hypoazotique : mais si cette action est trop lente à froid, aidée par la chaleur, elle devient remarquablement vive, il se dégage du bioxyde d'azote et le coton se régénère. Cette réaction est du même ordre que celle de la préparation du bioxyde d'azote par le procédé de M. Pelouze. On sait, en effet, que les nitrates, en présence de certains sels de protoxyde fer, dégagent tout leur azote à l'état de bioxyde d'azote pur, tandis que le fer se peroxyde sous l'influence du reste de l'oxygène de l'acide nitrique. On continue de chauffer au bain-marie, à 100 degrés, dans un matras muni d'un tube de dégagement, aussi longtemps qu'il se dégage du bioxyde d'azote. Le coton régénéré est imprégné de peroxyde de fer. Après l'avoir lavé à grande eau, on le traite par l'acide chlorhydrique étendu de deux ou trois fois son volume d'eau, on chauffe un peu, et lorsque tout l'oxyde de fer est dissous, on lave à l'eau pure jusqu'à ce qu'elle passe sans réaction acide : le coton apparaît alors sous sa forme primitive, en fibres parfaitement blanches. Mais pour obtenir le coton régénéré tout à fait exempt de pyroxyline, il est convenable de le chauffer une deuxième fois avec une dissolution étendue de chlorure ferreux, et après l'avoir de nouveau traité par l'acide chlorhydrique étendu, lavé et desséché, le faire digérer enfin avec de l'éther alcoolisé, dans le but de le débarrasser d'une petite quantité de pyroxyline qui aurait pu échapper à la réduction.

4. Le produit ainsi obtenu est bien du coton, du ligneux régénéré, car :

1°. Les fibres examinées au microscope ressemblent par-

faitement à celles du coton naturel et brûlent comme lui. Les alcalis n'en dégagent point d'ammoniaque, il n'est donc point azoté. Il ne se forme donc pas de combinaison organique retenant de l'azote dans cette réduction.

2°. Le coton régénéré a été transformé en pyroxyline, qui fuse aussi bien que la pyroxyline ordinaire sans laisser de charbon dans les tubes. Cette deuxième pyroxyline a pu être réduite en coton, celui-ci transformé en pyroxyline, qui a été de nouveau réduite ainsi trois fois de suite. Le seul changement que le coton ait subi, c'est d'être de plus en plus divisé. La seule différence qui paraisse exister entre la pyroxyline du coton régénéré et la pyroxyline ordinaire, c'est que celle-là est toujours soluble dans l'éther alcoolisé, quel que soit le mode de sa préparation.

3°. Les fibres imprégnées d'acide sulfurique à 2 équivalents d'eau se colorent en bleu par la teinture d'iode, de la même manière que le ligneux ordinaire.

4°. Le coton régénéré se dissout facilement dans l'acide sulfurique étendu de 1 équivalent d'eau, sans noircir; il noircit un peu par l'acide sulfurique concentré. En étendant d'eau et en chauffant la liqueur acide, on transforme le coton régénéré en dextrine de ligneux et en sucre de ligneux. La dextrine a été séparée du sucre par l'alcool concentré, et la liqueur alcoolique évaporée a abandonné du sucre cristallisé. Ce sucre a fermenté, et le produit de la fermentation a donné de l'alcool.

5°. Le dégagement du bioxyde d'azote montre jusqu'à l'évidence la réduction de la pyroxyline. Mais avant d'opérer la réduction, je m'assurais que la pyroxyline soluble se dissolvait complétement dans l'éther alcoolisé, et que l'insoluble ne laissait pas de résidu en la faisant brûler dans un tube. Dans plusieurs expériences j'ai pesé la pyroxyline et le coton régénéré que j'en obtenais.

I. 53 grammes de pyroxyline insoluble ont donné 29,5 de coton. Coton pour 100, 55,6.

II. 50 grammes de pyroxyline soluble ont donné 28,9 de coton. Coton pour 100, 57,8.

III. 13 grammes de pyroxyline insoluble ont donné 7,4 de coton. Coton pour 100, 56,9 (1).

Le calcul exige 57,1 pour 100 de coton en admettant la formule de M. Pelouze.

6°. Enfin j'ai fait l'analyse élémentaire du coton régénéré.

I. 0gr,301 de matière ont donné 0,171 d'eau et 0,479 d'acide carbonique.

II. 0gr,201 de matière ont donné 0,322 d'acide carbonique.

III. 0gr,354 de matière ont donné 0,201 d'eau et 0,571 d'acide carbonique.

IV. 0gr,531 de matière ont donné 0,858 d'acide carbonique.

Ces résultats donnent, en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.
Carbone....	43,41	43,691	43,99	44,07
Hydrogène..	6,31	»	6,30	»

Le calcul exige :

Carbone.......	44,44
Hydrogène.....	6,18

5. D'après ces faits, le coton a été régénéré de la pyroxyline, et cette régénération a lieu d'après l'équation suivante :

$$C^{24}H^{17}O^{17}, 5\,AzO^5 + 30\,FeO + 3\,HO = 15\,Fe^2O^3 + 5\,AzO^2 + C^{24}H^{20}O^{20}\ (2).$$

(1) Cette réduction a été opérée par l'acétate ferreux en présence d'un peu d'acide tartrique.

(2) La formule de la pyroxyline et celle des deux composés moins nitriques de la cellulose me semble conduire à la nécessité de doubler la formule de la cellulose. Je l'écris $C^{24}H^{20}O^{20}$. Je ne vois pas d'inconvénient à cela, mais un avantage, car alors on comprendrait pourquoi la cellulose donne des composés nitriques de composition si différente de celui de la fécule. Cette différence entre le ligneux et la fécule, je la ferai ressortir dans un prochain travail sur le ligneux, où je montrerai que la cellulose est moléculairement différente de la fécule eu égard à l'action de ces composés sur la marche de la lumière polarisée.

6. Les deux composés moins nitriques dérivés de la cellulose pentanitrique, la cellulose tétranitrique et la cellulose trinitrique sont également réduits en cellulose sous l'influence du protochlorure de fer. Pour isoler le produit régénéré, il faut recueillir et laver sur un filtre le résultat de la réaction; de plus, il faut le traiter par l'acide chlorhydrique très-étendu et très-légèrement chauffé, autrement, si l'acide était trop concentré, il pourrait altérer ou même dissoudre le ligneux très-divisé qui provient de cette réduction.

7. La méthode de substitution inverse que j'ai employée ne s'applique pas seulement à la pyroxyline : elle peut être étendue à la xyloïdine, à la gomme nitrique, à la mannite nitrique, à la quercite nitrique, et sans doute à plusieurs autres composés nitriques du même ordre; elle permet de régénérer la matière primitive de ces composés nitriques (1).

Les composés nitriques obtenus par l'action de l'acide nitrique sur la cellulose, l'amidon, la gomme, la quercite, la mannite, peuvent donc, de même que les éthers en général, et l'éther nitrique en particulier, régénérer le composé primitif.

8. Les résultats qui précèdent donnent lieu à quelques remarques relativement à la composition de la pyroxyline en particulier, et plus généralement à la constitution chi-

(1) M. Dessaignes (*Compte rendu* de la séance de l'Académie des Sciences du 27 octobre 1851) avait déjà régénéré la mannite et la quercite de leurs dérivés nitriques, à l'aide du sulfhydrate d'ammoniaque. Depuis la publication de quelques-uns de ces résultats (Thèse pour le Doctorat), j'ai appliqué l'acétate de protoxyde de fer à d'autres réductions de dérivés nitriques. Ainsi j'ai publié (*Ann. de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLII, p. 186) une nouvelle méthode de formation des bases organiques artificielles de Zinin fondée sur l'emploi de l'acétate ferreux. Récemment, MM. Frapolli et Chiozza (*Annales de Liebig*, tome XCV, page 252) ont réduit la nitrocoumarine par le même procédé et ont obtenu la coumaramine qu'ils avaient vainement tenté de produire par d'autres moyens. En finissant mon Mémoire, j'annonçais que je m'occuperais prochainement de nouvelles réductions. Je dois déclarer que M. Boullet est déjà arrivé à des résultats qui montrent l'utilité du nouvel agent réducteur.

mique de la pyroxyline et des composés nitriques analogues.

III. — *Sur la composition de la pyroxyline.*

1. M. Pelouze représente la pyroxyline par la formule

$$C^{24}H^{17}O^{17}, 5AzO^{5}.$$

Plusieurs expérimentateurs sont arrivés à des résultats un peu différents, mais il est remarquable que plusieurs de ces analyses confirment celles de M. Pelouze et que la moyenne de ces analyses conduise précisément à la même formule. En effet, on a trouvé (1) :

	Gladstone.		Reuter et Van Kerkhoff.		Schmidt et Hecker.		Pelouze.		Moyenne.
Carbone....	26,1	27,9	21,6	25,0	24,8	26,1	25,2	25,8	25,31
Hydrogène..	3,2	3,3	2,5	2,6	2,7	2,9	2,9	3,2	2,91
Azote......	13,1	13,8	13,8	14,3	12,5	13,5	12,6	13,0	13,33

CALCULÉ SUR

$C^{24}H^{17}O^{17}, 5AzO^{5}$	$C^{24}H^{14}O^{14}, 6AzO^{5}$
25,40	24,08
2,99	2,34
12,34	14,05

Il est clair, d'après cela, que la formule calculée par M. Pelouze satisfait mieux que la formule suivante de M. Walter-Crum, savoir :

$$C^{24}H^{14}O^{14}, 6AzO^{5}.$$

D'un autre côté, la pyroxyline préparée par le procédé de M. Meynier ou par celui de M. Gaudin perd de l'acide azotique à l'état d'azotate d'ammoniaque ou de potasse sous l'influence de l'ammoniaque ou de la potasse, et le carbone augmente dans les composés nitriques que l'on obtient, en

(1) GERHARDT, *Traité de Chimie organique*, tome I, page 505.

même temps que l'azote diminue ; il n'est donc guère possible que la formule de la pyroxyline corresponde à celle d'un composé moins nitrique que celui exprimé par la formule de M. Pelouze. En effet, l'analyse des deux composés que j'ai décrits plus haut, donne pour l'hydrogène, le carbone et l'azote, les nombres suivants :

	Cellulose tétranitrique (1).			
Carbone	27,96	28,48	28,53	27,90
Hydrogène ...	3,51	3,54	»	3,51
Azote	10,68	10,52	11,13	10,78

	Cellulose trinitrique.		
Carbone	31,12	30,71	31,19
Hydrogène	4,57	3,98	»
Azote	10,11	8,89	9,78

2. On a également essayé de déterminer la composition de la pyroxyline en cherchant l'augmentation de poids qu'éprouve le coton lorsqu'il est transformé en pyroxyline.

On a trouvé que cette augmentation était, pour 100 :

Svanberg (1)	Westerling et Staaf (2).	Schmidt et Hecker.	Reuter et Van Kerkhoff.	Walter-Crum.	Pelouze (3).	Moyenne.
70,0	72,13; 72,67	69,0	76,2	78	68,0; 70,0	72,0

CALCULÉ SUR

$C^{24}H^{17}O^{17}, 5\,AzO^5$	$C^{24}H^{14}O^{14}, 6\,AzO^5$
75,00	83,3

(1) Berzelius, *Rapport annuel* pour 1848, page 226.
(2) *Ibid.*
(3) Gerhardt, *loco cit.*, page 506.

(1) C'est par erreur que M. Gerhardt (*loc. cit.*, page 204 et 205) indique l'analyse que j'ai faite de ce composé comme étant effectuée sur la pyroxyline.

Dans ce cas encore, c'est la formule que nous adoptons qui répond le mieux aux données de l'expérience.

3. De mon côté, en déterminant la quantité de coton régénéré de la pyroxyline, je suis arrivé à la même conclusion, puisque j'ai trouvé qu'en moyenne 100 parties de pyroxyline produisent 56,77 de coton régénéré et que le calcul exige 57,14.

La formule

$$C^{24}H^{17}O^{17}, 5AzO^{5}$$

représente donc les résultats d'un grand nombre d'expériences de la manière la plus exacte possible. Nous allons voir, de plus, que cette formule exprime la vraie constitution chimique de la pyroxyline.

IV. — *Sur la constitution chimique de la pyroxyline et des composés nitriques analogues.*

1. La pyroxyline se forme par l'action de l'acide nitrique sur le coton avec séparation d'eau. Elle est apte à régénérer le coton sans qu'une portion sensible du carbone passe à l'état d'un composé différent. En effet, j'ai opéré sur de la pyroxyline préparée par tous les procédés qui ont été publiés, et la réduction de tous ces produits ne fournit jamais que du coton; jamais je n'ai pu voir que le produit des réductions se comportât comme celui de la xyloïdine; jamais en dehors de l'expérience avec la potasse caustique, je n'ai pu constater la présence du sucre dans le produit de la réduction, et il faut admettre que, dans ce cas particulier, le sucre a été formé aux dépens de la cellulose sous l'influence de l'alcali. Les termes moins nitriques de la cellulose ne régénèrent pareillement que du ligneux, qui ne diffère que par l'aspect, du coton fibreux régénéré de la pyroxyline : il faut conclure de là que la molécule du ligneux reste intacte, typiquement, dans ses dérivées nitriques.

2. Les mêmes phénomènes s'observent avec la xyloïdine, la gomme nitrique, la mannite nitrique, la quercite ni-



trique, la glycérine nitrique, l'éther nitrique. Ces divers composés formés, dans des conditions particulières, par l'action de l'acide nitrique sur la fécule, la gomme, la mannite, la quercite, la glycérine et l'alcool, sont aptes également à régénérer la matière première.

C'est sur cette régénération que je veux principalement insister, car elle nous montre que dans les composés nitriques des substances précédentes l'acide nitrique existe dans le même état que dans les nitrates, avec les mêmes aptitudes et pour ainsi dire suivant le même mode de groupement.

3. Voici encore deux expériences faites avec la pyroxyline qui tendent à prouver qu'il en est ainsi. Dans l'une, je montre que l'acide nitrique peut être éliminé en nature, dans l'autre à l'état d'ammoniaque.

1°. Quand on traite la pyroxyline par l'acide sulfurique ordinaire étendu d'un équivalent d'eau, elle ne se dissout point, la température ne s'élève pas, bientôt on sent manifestement l'odeur de l'acide nitrique libre, et si, au bout de vingt-quatre heures, on étend d'eau, on filtre et soumet la liqueur filtrée à la distillation, il passe de l'acide nitrique, et ce n'est que lorsque le contenu de la cornue se concentre que des vapeurs rouges apparaissent. Donc la pyroxyline renferme de l'acide nitrique. Je ne puis m'empêcher de rapprocher ce fait de la saponification des matières grasses par les acides.

2°. Si au lieu de réduire la pyroxyline par le chlorure ferreux, on la réduit par l'acétate de la même base, il ne se dégage pas de bioxyde d'azote, mais il se forme de l'ammoniaque, ce que l'on peut constater aisément en traitant la liqueur filtrée par la potasse caustique. Or il en est de même des nitrates, car je me suis assuré qu'en traitant ces sels par la limaille de fer et l'acide acétique on transformait leur acide en ammoniaque. Peut-être pourrai-je trouver dans ce fait une nouvelle méthode de dosage de l'acide nitrique.

4. Ce dernier fait mérite d'être rapproché de l'action de

l'acétate ferreux sur la nitrobenzine et la nitronaphtaline. Dans le premier cas, tout l'azote peut être éliminé à l'état d'ammoniaque comme dans les nitrates, dans l'autre, au contraire, tout l'azote reste dans la molécule du nouveau composé (aniline, naphtalidame), qui prend naissance par la réduction.

5. Ainsi, par l'action des alcalis d'une part et par celle des agents réducteurs de l'autre, nous voyons qu'il existe deux groupes distincts de dérivés nitriques, deux groupes qui sont loin d'être homogènes. Quelque soit le point de vue sous lequel on considère la constitution des combinaisons, en prenant l'expérience pour guide, il est nécessaire de placer dans deux séries distinctes d'une part, la nitrobenzine et les composés analogues, et de l'autre la pyroxyline et les combinaisons qui se comportent comme elle.

6. La régénération du composé primitif dans un cas, la formation d'un composé azoté dans l'autre, tel est donc le caractère qui permet de décider si une combinaison est un dérivé dans lequel AzO^4 tient lieu de H, ou une combinaison dans laquelle le groupe HO peut être remplacé par le groupe AzO^5.

7. La possibilité de revenir du dérivé nitrique au type primitif est donc le lien qui rattache les uns aux autres, l'éther nitrique, la glycérine nitrique, la mannite nitrique, la fécule nitrique, la quercite nitrique et les celluloses nitriques. Toutes ces combinaisons sont analogues, non pas aux composés nitrés de la nature de la nitrobenzine, mais bien aux nitrates, à l'éther nitrique en particulier, aux éthers en général et surtout aux combinaisons de la glycérine avec les acides; à mon avis, elles sont formées d'après les mêmes lois que ces dernières combinaisons et doivent être rangées dans la même série, si remarquablement développée par M. Berthelot.

8. Dès lors, en me basant sur ces principes et conformément à l'expérience, je crois pouvoir admettre les formules suivantes pour exprimer la constitution chimique des déri-

vés nitriques de la cellulose, et donner à ces composés des noms en harmonie avec ces formules.

Voici les formules et la nomenclature de ces combinaisons :

Cellulose........................	$C^{24} H^{20} O^{20}$;
Cellulose trinitrique..............	$C^{24} H^{17} O^{17} (Az O^5)^3$;
Cellulose tétranitrique............	$C^{24} H^{16} O^{16} (Az O^5)^4$, HO ;
Cellulose pentanitrique (pyroxyline).	$C^{24} H^{15} O^{15} (Az O^5)^5$; 2 HO.

RECHERCHES SUR LA PRODUCTION DE L'ACIDE AZOTIQUE,

PAR M. S. DE LUCA.

Note communiquée à l'Académie des Sciences par M. Balard.

Cavendish a montré le premier que l'azote et l'oxygène peuvent s'unir directement sous l'influence de l'étincelle électrique lorsqu'ils sont humides, ou, mieux encore, lorsqu'ils sont tout à la fois en présence de l'eau et d'une base énergique : ils donnent naissance à un azotate. Cette expérience, en définitive, n'est que la production de l'ozone, oxygène modifié ou électrisé, qui, avec l'azote, détermine la formation de l'acide azotique.

Les belles expériences de M. Schœnbein, confirmées par les recherches de MM. Marignac et de la Rive, Fremy et Ed. Becquerel, ont fait connaître les propriétés singulières de l'ozone, auxquelles se rattache l'explication de plusieurs phénomènes naturels d'une haute importance.

M. Houzeau, en traitant le bioxyde de barium par l'acide sulfurique monohydraté, a obtenu de l'oxygène, *oxygène naissant*, capable de brûler complétement les éléments de l'ammoniaque, de mettre en liberté le chlore et l'iode de l'acide chlorhydrique et de l'iodure de potassium, d'oxyder l'argent, etc., de se comporter, en un mot, comme l'ozone lui-même.

Tout récemment, M. Cloëz a démontré, par des expériences très-précises, que l'azote et l'oxygène de l'air, sous l'influence des matières poreuses et des alcalis, et en l'ab-

sence de toute substance azotée ou ammoniacale, peuvent se combiner pour former de l'acide azotique et des azotates.

En faisant passer très-lentement de l'air ozonisé humide pendant trois mois environ, octobre, novembre et décembre 1855, principalement pendant la nuit, sur du potassium et sur de la potasse pure, j'ai obtenu de l'azotate de potasse séparable des solutions alcalines par cristallisation. Sous l'influence de l'air humide, le potassium s'est changé, après quelques jours, en une solution de potasse qui devenait progressivement moins concentrée. Le volume total de l'air employé était de 7 000 à 8 000 litres. L'air, avant de s'ozoniser, passait sur du coton cardé et dans un appareil d'une forme particulière, à potasse et à acide sulfurique; il se débarrassait ainsi des matières en suspension et des substances azotées. L'examen de ce coton au microscope fait par M. Montagne, de l'Institut, n'a donné aucun résultat digne d'être mentionné.

Nous avons vérifié, M. Ubaldini et moi, la sensibilité de cet air ozonisé, et nous avons constaté, au moyen du papier amidonné, qu'il pouvait mettre en liberté *facilement* l'iode contenu dans $\frac{1}{100000}$ de milligramme d'iodure de potassium.

Ces résultats confirment ceux que M. Schœnbein a obtenus par un autre procédé.

Voici maintenant des expériences antérieures que je me propose de répéter, et que, par conséquent, j'annonce seulement comme essais à suivre et à étudier :

1°. Au moyen d'un aspirateur, j'ai fait passer sur une solution de potasse, pendant les mois de juin, juillet, septembre et octobre 1854, un volume d'air atmosphérique de 9 696 litres. L'air a traversé la solution alcaline pendant le jour et jamais l'appareil n'a fonctionné pendant la nuit. La solution de potasse, après quelque temps, est devenue trouble et un peu colorée en jaune : après l'avoir filtrée et évaporée au bain-marie, j'ai dissous le résidu dans une petite quantité d'eau distillée; mais, dans cette dernière solution, il m'a été impossible de constater la moindre trace

d'acide azotique. Dans cette expérience, l'air, avant d'arriver au flacon contenant la solution de potasse, traversait un tube rempli de ponce calcinée, et puis un second tube dans lequel se trouvait placé à petites distances du coton cardé, dans le seul but de le débarrasser des matières en suspension.

2°. Une expérience semblable à la précédente et avec le même appareil a été faite du mois de janvier 1855 jusqu'au mois d'avril suivant, mais seulement en faisant passer l'air pendant la nuit et jamais dans le courant de la journée. Le volume d'air employé a été de 9518 litres. La solution obtenue n'a pas fourni de cristaux visibles par évaporation; mais dans le résidu, après l'avoir dissous dans l'eau, j'ai constaté toutes les réactions des azotates, c'est-à-dire :

Vapeurs nitreuses avec l'acide sulfurique et le cuivre;

Production d'ammoniaque au moyen du zinc (méthode de MM. Tassinari et Piazza);

Coloration bleue à l'aide de l'iodure de potassium, de la solution d'amidon et de l'acide chlorhydrique très-étendu, après avoir neutralisé la solution alcaline par l'acide sulfurique pur;

Coloration rose au contact du sulfate acide de protoxyde de fer.

3°. Dans un flacon à l'émeri de la capacité d'un litre, j'ai introduit 50 centimètres cubes d'une solution concentrée de potasse. L'air contenu dans ce flacon était renouvelé tous les jours par aspiration, et la solution agitée pendant une heure. Cette expérience fut commencée le 1er novembre 1853 et continuée jusqu'au 2 août 1854. Le volume d'air qui s'est trouvé en contact avec la solution alcaline peut être donc évalué approximativement égale à 270 litres, et le nombre des agitations ou secousses données au liquide peut être porté au delà de 1 000 000, puisque je pouvais réaliser environ 5 à 6 000 secousses par heure. Après une telle période la solution contenait de l'acide azotique.

J'espère mettre à profit les conseils que M. Balard a

bien voulu me donner, pour examiner l'influence de l'agitation d'une solution de potasse dans un volume d'air limité et non renouvelé relativement à la formation des azotates, en utilisant les mouvements que peut réaliser une machine à vapeur.

La grande importance des matières poreuses, dans la formation des azotates, se trouve démontrée par les belles recherches de M. Cloëz; mais les corps poreux agiraient-ils sur les alcalis par la production de l'ozone? Et l'air lui-même, chauffé au delà de 100 degrés, ou même à cette température, produirait-il les mêmes effets sous l'influence des corps poreux et en présence des alcalis? Est-il indifférent d'expérimenter, en été ou en hiver, pendant le jour ou pendant la nuit, dans l'obscurité ou en présence de la lumière, à une température constante ou à une température variable? L'ozone se produit-il plus facilement en hiver et pendant la nuit qu'en été et pendant le jour? Ce sont là des questions difficiles qu'on ne peut résoudre que par une étude prolongée et soutenue. Elles demandent le concours de plusieurs chimistes et la haute protection des corps savants.

EXPLOITATION DU LAC BORACIFÈRE DE MONTEROTONDO ET DES TERRAINS ENVIRONNANTS;

PAR M. H. DURVAL,
Ancien Élève de l'École Centrale.

Les procédés employés depuis longtemps pour la fabrication de l'acide borique dans les maremmes toscanes sont aujourd'hui tellement connus, que peu de mots suffiront pour les rappeler.

Des jets de vapeur d'une puissance variable s'échappant naturellement du sol, entraînent l'acide borique mélangé à différentes substances; le tout se recueille en faisant traverser à la vapeur une couche d'eau de $0^m,60$ environ qui retient la plus grande partie de l'acide et les substances qui

l'accompagnent. Cette eau éclaircie est concentrée presque jusqu'à saturation dans des chaudières en plomb chauffées à la vapeur, et laisse cristalliser par le refroidissement l'acide borique ordinaire du commerce.

Tous les terrains boracifères ne sont pas susceptibles d'être exploités ainsi. Des procédés entièrement nouveaux ont été appliqués au lac de Monterotondo avec un succès complet.

Le lac de Monterotondo (commune de Massa-Marittima) couvre une étendue de 7 $\frac{1}{2}$ hectares environ, ses eaux sont chaudes, sulfureuses et contiennent :

De l'acide borique;
De l'acide sulfurique libre;
Des sulfates de chaux;
» de fer;
» d'alumine;
» d'ammoniaque;
» de magnésie;
Une matière organique colorée;
Des traces d'un chlorure.

Bien que ces substances, dont les proportions sont variables, existent dans les eaux du lac en assez grande quantité, ces eaux cependant constituent essentiellement une dissolution d'acide borique; les autres corps ne doivent être considérés que comme des impuretés. Les eaux du lac dans le principe ne contenaient que 1 partie d'acide pour 2000 parties d'eau, et c'est à cause de cette faible proportion d'acide que ce lac avait été dans l'origine négligé comme ne pouvant donner lieu à une exploitation fructueuse.

Les terrains environnants laissent échapper quelques faibles jets de vapeur : employés comme d'habitude, ils ne pouvaient donner lieu qu'à une exploitation insignifiante ; et d'un autre côté, la dissolution d'acide borique était trop pauvre pour permettre l'emploi d'un combustible.

Un fossé de ceinture interceptant les sources environ-

nantes et la majeure partie des eaux pluviales a quadruplé la proportion de l'acide dans l'eau du lac, elle en contient aujourd'hui 2 pour 1000. Des trous de sonde convenablement tubés et poussés à 45 mètres en moyenne ont fourni en abondance et à peu de frais la chaleur nécessaire pour l'évaporation des eaux. Des chaudières à diaphragmes, sur lesquelles l'eau se meut constamment et sous lesquelles la vapeur circule sans obstacles, donnent une évaporation moyenne de 160 litres par mètre carré et par vingt-quatre heures; enfin les vapeurs qui émanent des forages artésiens contiennent, en général, des quantités assez considérables d'acide borique, que l'on recueille au moyen d'une condensation partielle, tout en utilisant la vapeur non condensée pour le chauffage des chaudières. Par l'emploi de ces procédés, on était arrivé à produire, dans un espace relativement fort restreint, 65 000 kilogrammes par an à la fin de 1854, et à dépasser aujourd'hui 150 000 kilogrammes.

En même temps que l'usage de l'acide borique devenait plus général, les consommateurs sont devenus plus exigeants. Dans le principe, on se contentait des acides contenant de 17 à 26 pour 100 d'impuretés et qui, par conséquent, ne pouvaient entrer dans la composition des vernis des porcelaines anglaises qu'après avoir été transformés en borax; on ne veut aujourd'hui que des acides épurés et on refuse ceux qui contiennent plus de 15 pour 100 d'impuretés. A l'établissement du lac, on a dû tenir compte de ces conditions: aussi les eaux envoyées dans les chaudières sont préalablement épurées, absolument privées de fer et d'alumine, et l'acide que l'on en extrait peut être maintenu constamment au-dessous d'une moyenne de 10 pour 100 d'impuretés. En cet état, il peut être employé directement soit pour les porcelaines tendres et les terres de pipe fines, soit pour les cristaux dans lesquels quelques fabricants français ont commencé avec succès à en faire usage, en l'associant à l'oxyde de zinc.

RECHERCHES SUR L'ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE SUR LES NITRILES ET SUR LES AMIDES;

PAR MM. BUCKTON ET HOFMANN.

L'identité des nitriles avec les éthers cyanhydriques ayant été nettement établie par les expériences de MM. Dumas, Malaguti et Leblanc relativement à l'action de l'acide phosphorique anhydre sur les sels ammoniacaux, les chimistes ont vainement cherché une réaction qui permît d'établir un passage entre les éthers cyanhydriques et les dérivés ordinaires des alcools. J'ai fait avec la collaboration de mon ami M. Buckton des tentatives de ce genre; mais, comme celles de nos devanciers, nos expériences n'ont pas été couronnées de succès.

Cependant nos recherches nous ont fourni des résultats qui nous semblent dignes de fixer même, dès à présent, l'attention des chimistes. La réaction suivante est remarquable à la fois et par sa netteté et par l'application générale dont elle paraît être susceptible.

L'acétonitrile peut être considéré comme prototype de cette classe de corps, soit par la facilité de sa production, soit par l'importance de la famille à laquelle il appartient. Ce composé mélangé avec son volume d'acide sulfurique fumant s'échauffe fortement; le mélange reste presque incolore (si l'on a soin, toutefois, d'ajouter l'acide en petites quantités à la fois et de refroidir à mesure qu'on ajoute de nouvelles portions d'acide). Par l'addition de l'eau et la saturation avec le carbonate de barium, on obtient un sel qui présente tous les caractères du sulfo-acétate de barium $C^4(H^2Ba^2)O^4 2SO^3$ découvert, il y a à peu près dix ans, par M. Melsens dans la réaction réciproque de l'acide acétique et de l'acide sulfurique anhydre. On peut obtenir de grandes quantités de ce sel curieux par cette méthode.

En mélangeant, au contraire, brusquement l'acétonitrile et l'acide sulfurique fumant, ou en chauffant le mélange,

l'acide acétique éprouve une altération plus profonde. Il se manifeste un dégagement abondant d'acide carbonique, et le résidu traité par l'eau, puis par le carbonate de barium, fournit une magnifique cristallisation d'un sel représenté par la formule

$$C^2(H^2Ba^2)\,4SO^3.$$

C'est un sel d'une stabilité étonnante, il peut être bouilli pendant des heures entières avec de l'acide nitrique fumant sans éprouver la moindre décomposition.

Nous avons également analysé le sel d'ammonium et le sel d'argent; ce sont des combinaisons d'une beauté parfaite.

Leur composition est représentée par les formules

$$C^2[H^2(NH^4)^2]\,4SO^3$$

et

$$C^2(H^2Ag^2)\,4SO^3.$$

L'acide peut être isolé facilement en traitant soit le sel d'argent, soit le sel de plomb par l'hydrogène sulfuré.

C'est une substance franchement acide, très-soluble dans l'eau et cristallisant en longues aiguilles, douée de la saveur de l'acide tartrique. Faute d'un nom plus convenable, nous proposons pour cet acide la dénomination d'acide *métylotétrasulfurique*. Sans vouloir prononcer sur la constitution du nouvel acide, sa composition permet de le considérer comme formé par l'association du gaz des marais avec quatre équivalents d'acide sulfurique anhydre,

$$C^2H^4,\,4SO^3.$$

On a donc à distinguer deux phases dans la réaction de l'acide sulfurique sur l'acétonitrile.

Dans la première, l'acide acétique naissant se combine simplement avec 2 équivalents d'acide sulfurique.

Dans la seconde, la molécule acétique subit une modifi-

cation plus profonde sous l'influence de l'acide sulfurique; fidèle à ses. traditions, l'acide acétique se scinde en acide carbonique, et en gaz des marais qui reste en combinaison avec 4 équivalents d'acide sulfurique.

Les deux réactions se représentent par les équations suivantes :

$$\underbrace{C^4H^3N}_{\text{Acétonitrile.}} + 2HO + 3HSO^4 = \underbrace{C^4H^4O^4, 2SO^3}_{\text{Ac. sulfo-acétique.}} + NH^4, SO^4$$

$$\underbrace{C^4H^3N}_{\text{Acétonitrile.}} + 5HSO^4 = \underbrace{C^2H^4\,4SO^3 + NH^4SO^4}_{\text{Acide méthylotétrasulfurique.}} + 2CO^2$$

L'action des bases et des acides sur l'acide acétique présente donc beaucoup d'analogie. La scission est la même, seulement, dans le premier cas, c'est l'acide carbonique qui est fixé, tandis que dans le dernier il y a fixation du gaz des marais.

La production de l'acide méthylotétrasulfurique rappelle le corps intéressant découvert par M. Magnus, en combinant le gaz oléfiant avec l'acide sulfurique anhydre; mais le nouvel acide se distingue nettement du corps

$$C^4H^4, 4SO^3,$$

soit par sa composition, soit par sa stabilité, le composé du gaz oléfiant étant d'une altérabilité extrême.

L'acétamide ne différant de l'acétonitrile que par 2 équivalents d'eau qu'elle contient en plus, éprouve par l'action de l'acide sulfurique une transformation analogue. Cette substance se prête très-facilement à la production de l'acide méthylotétrasulfurique.

L'existence de l'acide méthylotétrasulfurique paraît avoir été entrevue par M. Melsens dans son Mémoire sur l'acide sulfacétique. Ce chimiste remarqua qu'une fois il s'était séparé d'une eau mère de sulfacétate d'argent des cristaux dont la composition était représentée par la for-

mule

$$C^2H^2Ag^2S^4O^{12}.$$

M. Melsens ne cite que ce fait, mais il est évident que ces cristaux renfermaient du méthylotétrasulfate d'argent.

La description détaillée des méthylotétrasulfates et l'étude des autres acides tétrasulfuriques sera de notre part l'objet d'un Mémoire spécial.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Par M. Adolphe WURTZ.

Sur l'existence de l'Inosite, de l'Acide urique, de la Taurine et de la Leucine dans le tissu pulmonaire; par M. A. Cloetta (1).

Des poumons de bœuf frais ont été hachés et digérés pendant douze à dix-huit heures avec de l'eau froide. La liqueur obtenue par la filtration et la compression du résidu a été traitée par quelques gouttes d'acide acétique et coagulée par la chaleur. La solution filtrée a été réduite, par l'évaporation au bain-marie, au dixième de son volume et précipitée par l'acétate de plomb. Dans la liqueur filtrée, le sous-acétate de plomb a formé un abondant précipité, qui renfermait de l'acide urique et de l'inosite; une certaine quantité de matière amorphe, de la taurine et de la leucine sont restées en dissolution. Le précipité formé par le sous-acétate de plomb a été lavé et décomposé par l'hydrogène sulfuré. La solution filtrée a laissé déposer, au bout de vingt-quatre

(1) *Verhandlungen der naturforschenden Gesellshaft zu Zurich*, Bd. IV et *Journal fur praktische Chemie*, tome LXVI, page 211.

heures, de petits grains blancs et cristallins, qui ont montré, sous le microscope, l'apparence de l'acide urique, dont ils possédaient tous les caractères chimiques. La liqueur qui les avait déposés a été concentrée au bain-marie, puis mélangée avec de l'alcool et chauffée jusqu'à ce que le trouble d'abord formé eût entièrement disparu. Au bout d'un ou de deux jours, elle a laissé déposer une masse cristalline, qui a été purifiée par plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante. On a obtenu ainsi une matière définie ayant la forme de prismes rhomboïdaux dont l'angle obtus est de 138°,2. A 24 degrés, ils se dissolvent dans 6p,5 d'eau; ils sont insolubles dans l'éther et dans l'alcool froid. Ces cristaux possèdent une saveur douce; à l'air ils s'effleurissent, et à 100 degrés ils perdent 16,7 pour 100 d'eau de cristallisation. L'acide sulfurique concentré les noircit à chaud; les acides et les alcalis étendus ne les altèrent pas même à l'ébullition. Leur composition est exprimée par la formule

$$C^{12}H^{12}O^{12} + 4HO.$$

Ils se confondent, par conséquent, par leur composition et par leurs propriétés avec l'*inosite* que M. Scheerer a trouvée dans le liquide musculaire. La solution d'inosite ne se trouble pas par l'acétate neutre de plomb; mais le sous-acétate y détermine un précipité gélatineux qui, séché à 100 degrés, renferme $C^{12}H^{12}O^{12} + 5PbO$.

Le liquide pulmonaire, précipité par le sous-acétate de plomb, renferme encore de la taurine et de la leucine. Après avoir séparé l'excès de plomb par l'hydrogène sulfuré, on a évaporé la solution filtrée en consistance sirupeuse. Ce sirop renfermait beaucoup d'acétates alcalins. On y a ajouté de l'alcool froid et de l'acide sulfurique étendu pour précipiter les alcalis à l'état de sulfates. La liqueur filtrée, débarrassée par l'eau de baryte de l'acide sulfurique, a été évaporée jusqu'à ce que l'alcool absolu, ajouté à une petite portion du liquide, à volume égal, déterminât un

précipité. Tout le liquide ayant été traité par l'alcool, on a chauffé légèrement le mélange de manière à redissoudre le précipité. Au bout de quelques jours, la solution éclaircie a laissé déposer sur les parois du vase des groupes d'aiguilles qui ont été purifiées par plusieurs cristallisations. Par l'évaporation lente de la solution aqueuse, ce corps cristallise en prismes assez volumineux; il se précipite en aiguilles longues de quelques millimètres lorsqu'on ajoute de l'alcool à la solution aqueuse saturée. Ces cristaux sont inaltérables à l'air; leur solution aqueuse est neutre; ils rougissent d'une manière passagère le papier de tournesol bleu. Ils sont insolubles dans l'éther. Lorsqu'on les fait avec de la potasse caustique et qu'on ajoute de l'acétate de plomb, on obtient un précipité noir, preuve évidente qu'ils renferment du soufre. En un mot, par leur forme cristalline et par leurs propriétés, ils se confondent avec la taurine de la bile de bœuf, qui rougit aussi d'une manière passagère le papier de tournesol humecté. L'analyse a d'ailleurs établi l'identité de ces cristaux avec la taurine.

Ils renferment :

	Expérience.		Théorie.
Carbone......	»	C^4.......	19,2
Hydrogène....	»	H^7......	5,6
Azote........	11,2	Az......	11,2
Soufre.......	26,4	S^2.......	25,6
Oxygène.....	»	O^6......	38,4
			100,0

On sait qu'il y a trois ans M. Verdeil a trouvé dans le poumon une substance azotée et sulfurée à laquelle il a donné le nom d'*acide pneumique*. Cette substance n'est autre chose que de la taurine.

L'eau mère alcoolique qui a laissé déposer les cristaux de taurine a été évaporée au bain-marie, et le résidu a été soumis à l'ébullition avec de l'eau et de l'hydrate d'oxyde de plomb. La liqueur a été filtrée, débarrassée du plomb

par l'hydrogène sulfuré et évaporée en consistance sirupeuse. Au bout de quelque temps, il s'y forma de petits cristaux qui avaient, sous le microscope, l'aspect de mamelons formés par des aiguilles concentriques. Ces cristaux avaient tous les caractères de la leucine. Pour isoler cette substance, on a évaporé le sirop autant que possible, et on l'a épuisé par l'alcool absolu bouillant. La solution alcoolique concentrée a laissé déposer des cristaux de leucine qu'on a exprimés entre du papier et purifiés par de nouvelles cristallisations.

Il a été impossible de découvrir du glycocolle dans le sirop qui a laissé déposer la leucine.

Sur la Furfurine; par MM. L. Svanberg et C.-E. Bergstrand (1).

MM. Svanberg et Bergstrand ont examiné quelques sels de furfurine dont nous allons indiquer sommairement les propriétés et la composition.

Sulfate acide de furfurine

$$C^{30}H^{12}Az^{2}O^{6}, 2(HO, SO^{3}) + 7\,Aq.$$

Prismes courts à quatre pans, très-solubles dans l'eau; peu solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Phosphate acide de furfurine

$$C^{30}H^{12}Az^{2}O^{6}, HO, 2\,HO, Ph\,O^{5}.$$

On le prépare en sursaturant par l'acide phosphorique une solution alcoolique et bouillante de furfurine. Par le refroidissement, elle laisse déposer des lames cristallines formées par des prismes droits à quatre pans, très-raccourcis.

Phosphate neutre de furfurine

$$2(C^{30}H^{12}Az^{2}O^{6}, HO), HO, Ph\,O^{5}.$$

On ajoute à 1 équivalent du sel précédent 1 équivalent

(1) *Journal für praktische Chemie*, tome LXVI, page 239.



de furfurine dissous dans l'alcool, on chauffe la solution et on filtre. Par le refroidissement, il s'en sépare des prismes à quatre pans obliques, brillants, anhydres, inaltérables à l'air, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Phosphate de furfurine basique

$3(C^{30}H^{12}Az^{2}O^{6}, HO), PhO^{5}$.

On le prépare en ajoutant un excès d'une solution alcoolique de furfurine à la solution chaude du phosphate acide. Par le refroidissement, le sel basique se dépose en longs prismes obliques, incolores, ternes, anhydres, inaltérables à l'air, très-solubles dans l'eau et dans l'alcool. Leur solution est alcaline.

Le *tartrate acide de furfurine* se dépose en prismes obliques à quatre pans d'une solution acide de furfurine dans l'acide tartrique.

Sur l'Acide chrysophanique; par M. Rochleder (1).

L'acide chrysophanique $C^{20}H^{8}O^{6}$, identique avec le jaune de rhubarbe ou la rhéine, peut être extrait du lichen des murailles (*Parmelia parietina*) ou de la rhubarbe, à l'aide du procédé suivant :

On épuise ces matières avec de l'alcool faible additionné d'une petite quantité de potasse caustique. On passe à travers le linge, on exprime le résidu, on filtre et on fait passer à travers la solution un courant d'acide carbonique lavé. Il se forme un précipité qu'on recueille et qu'on dissout dans l'esprit-de-vin à 50 degrés centigrades, auquel on a ajouté une petite quantité de potasse. On filtre la solution et on la précipite par l'acide acétique. Le précipité est redissous dans l'alcool bouillant mélangé avec de l'eau. La solution alcoolique filtrée laisse précipiter de l'acide

(1) *Journal fur praktische Chemie*, tome LXVI, page 246.

chrysophanique en flocons d'un jaune pur. On le purifie par cristallisation dans l'alcool.

Sur la racine de Bugrane (*Onosis spinosa*); **par M. Hlasiwetz** (1).

On peut extraire de cette racine une substance cristalline, l'ononine, qui a d'abord été obtenue par M. Reinsh. Pour l'isoler, on précipite par l'acétate de plomb la décoction de la racine de bugrane. On sépare le précipité par le filtre, et on fait passer à travers la liqueur filtrée un courant d'hydrogène sulfuré. L'ononine est entraînée par le sulfure de plomb, et peut en être extraite à l'aide de l'alcool bouillant. Les solutions alcooliques, concentrées par la distillation, laissent déposer d'abord une petite quantité de soufre, et puis une masse de cristaux mamelonnés et jaunes, qui constituent l'ononine impure. On les épuise par l'alcool froid, dans un appareil de déplacement, pour en séparer les matières résineuses et les purifier ensuite par quatre ou cinq cristallisations dans l'alcool.

L'ononine constitue, à l'état de pureté, des lamelles ou mamelons incolores, formés par de petites aiguilles. Elle est peu soluble dans l'eau bouillante; l'alcool bouillant la dissout peu à peu. L'acide sulfurique la dissout en formant une solution jaune qui peu à peu passe au rouge-cerise. Chauffée sur une lame de platine, elle fond et se décompose ensuite. L'acide nitrique la transforme en acide oxalique.

L'eau de baryte la dédouble en *onospine* et en acide formique.

$$\underbrace{C^{62}H^{34}O^{27}}_{\text{Ononine.}} + 2\,HO = \underbrace{C^{60}H^{34}O^{25}}_{\text{Onospine.}} + C^{2}H^{2}O^{4}.$$

L'onospine constitue une poudre blanche, cristalline, fusible à 162 degrés, soluble en toute proportion dans l'eau

---

(1) *Journal fur praktische Chemie*, tome LXV, page 419.

bouillante. Par le refroidissement, la solution chaude et saturée se prend en une bouillie cristalline. L'alcool bouillant dissout également l'onospine et la laisse déposer en prismes groupés en étoiles. Les alcalis caustiques et l'ammoniaque la dissolvent facilement. La solution ammoniacale la dépose en cristaux en s'évaporant spontanément. L'acide sulfurique concentré la dissout en formant une solution jaune, qui passe au pourpre par l'addition de quelques grains de peroxyde de manganèse. Elle réduit les solutions de cuivre alcalines. Le sesquichlorure de fer colore la solution aqueuse ou alcoolique en rouge-cerise. L'onospine est une glucoside. L'acide sulfurique et chlorhydrique étendu la dédoublent en *ononétine* et en glucose :

$$\underbrace{C^{60}H^{34}O^{25}}_{\text{Onospine.}} = \underbrace{C^{48}H^{22}O^{13}}_{\text{Ononétine.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}} \text{ (1).}$$

L'ononétine forme, à l'état de pureté, des cristaux rayonnés ou groupés en aigrettes, souvent des prismes longs et friables, fusibles à 120 degrés. Peu soluble dans l'eau, elle se dissout dans l'alcool et facilement dans les alcalis. La solution ammoniacale prend peu à peu, au contact de l'air, une belle couleur verte. Avec l'acide sulfurique et le peroxyde de manganèse elle donne, comme l'ononine et l'onospine, une coloration rouge.

Lorsqu'on fait chauffer l'ononine avec de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique étendu, la liqueur se remplit de cristaux d'une nouvelle substance, à laquelle on donne le nom de *formonétine*. On peut la considérer, en effet, comme une combinaison conjuguée d'ononétine et d'acide formique. La réaction qui lui donne naissance est

---

(1) Nous ne pensons pas que ces formules soient exactes. Les glucosides ne renferment jamais tous les éléments des corps dans lesquels elles se décomposent; comme les amides, les éthers et les corps gras, elles ont besoin, pour se dédoubler, d'absorber les éléments de l'eau qui prend toujours part à ces réactions. (A. W.)

exprimée par la formule suivante :

$$\underbrace{C^{62}H^{34}O^{27}}_{\text{Ononine.}} = \underbrace{C^{50}H^{20}O^{13}}_{\text{Formonétine.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}} + 2\,HO.$$

Pour purifier la formonétine, on la dissout dans l'ammoniaque, et on ajoute à la solution une quantité d'acide chlorhydrique insuffisante pour la précipiter complétement. On obtient ainsi un précipité blanc, gélatineux, qu'on comprime entre du papier et qu'on dissout dans l'alcool bouillant, qui le laisse déposer en cristaux par le refroïdissement.

Lorsqu'on fait bouillir la formonétine pendant quelque temps avec de l'eau de baryte, elle se dédouble en acide formique et en ononétine d'après l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{50}H^{20}H^{13}}_{\text{Formonétine.}} + 4\,HO = \underbrace{C^{48}H^{22}O^{13}}_{\text{Ononétine.}} + \underbrace{C^{2}H^{2}O^{4}}_{\text{Ac. formique.}}.$$

On peut comparer l'ononine à la populine ou à l'acide amygdalique, qui se dédoublent comme elle sous l'influence des acides ou des alcalis.

Les équations suivantes montrent ces analogies :

$$\underbrace{C^{40}H^{20}O^{16}}_{\text{Populine.}} = \underbrace{C^{14}H^{6}O^{4}}_{\text{Ac. benzoïque.}} + \underbrace{\underbrace{C^{14}H^{8}O^{4}}_{\text{Saligénine.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}}}_{\text{Salicine.}} - 4\,HO;$$

$$\underbrace{C^{62}H^{34}O^{27}}_{\text{Ononine.}} = \underbrace{C^{2}H^{2}O^{4}}_{\text{Ac. formique.}} + \underbrace{\underbrace{C^{48}H^{22}O^{13}}_{\text{Ononétine.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}}}_{\text{Onospine.}} - 2\,HO;$$

$$\underbrace{C^{40}H^{26}O^{24}}_{\text{Ac. amygdaliq.}} + 2\,HO = \underbrace{C^{2}H^{2}O^{4}}_{\text{Ac. formique.}} + \left\{\begin{array}{l} C^{14}H^{6}O^{2}\ \text{essence d'amandes amères,} \\ C^{24}H^{20}O^{20}\ \text{hydrate de charb.;} \end{array}\right.$$

$$\underbrace{C^{62}H^{34}O^{27}}_{\text{Ononine.}} + 2\,HO = \underbrace{C^{2}H^{2}O^{4}}_{\text{Ac. formique.}} + \left\{\begin{array}{l} C^{48}H^{22}O^{13}\ \text{ononétine,} \\ C^{12}H^{12}O^{12}\ \text{glucose.} \end{array}\right.$$

La racine d'*Ononis spinosa* renferme, indépendamment de l'ononine, un autre corps cristallin qu'on peut en

extraire à l'aide de l'alcool. La solution alcoolique évaporée en consistance sirupeuse laisse déposer des cristaux qu'on purifie en les exprimant entre du papier, en les lavant à l'alcool froid, et en les dissolvant dans l'alcool bouillant. A l'état de pureté, ce sont de petites aiguilles très-fines et soyeuses, dont la composition est exprimée par la formule empirique

$$C^{12} H^{10} O.$$

Cette matière, complétement insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, indifférente, paraît se rapprocher, par sa composition et par ses propriétés, des matières cireuses, telles que la cérine, la céroxyline, la cérosine, etc. On peut la désigner sous le nom d'*onocérine*. Enfin, il faut ranger au nombre des matériaux contenus dans la racine d'*Ononis spinosa* l'acide citrique et la glycyrrhicine, ou une substance qui s'en rapproche beaucoup.

Sur la présence de l'Acide oxyphénique dans le vinaigre de bois; par M. Buchner (1).

On peut extraire du vinaigre de bois un acide solide et volatil que M. Pauli a cru identique avec l'acide pyrogallique. D'après M. Buchner, cet acide serait identique avec l'acide oxyphénique (phénique ou pyromoringique de M. Wagner, pyrocatéchine de M. Zwenger). Sa composition est représentée, en effet, par la formule

$$C^{12} H^6 O^4.$$

Pour l'extraire du vinaigre de bois brut, on agite ce liquide avec de l'éther, on distille l'éther, on agite le résidu avec une solution de sel pour séparer les matières goudronneuses. L'acide en dissolution dans la solution saline est de nouveau repris par l'éther; la solution éthérée évaporée laisse un résidu qu'on soumet à la distillation fractionnée. A un moment de l'opération, il passe une huile qui se con-

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie.*

crète en cristaux d'acide oxyphénique; on les purifie en les exprimant entre du papier et en les sublimant. Ces cristaux appartiennent au système rhombique; ils fondent à 111 degrés et se subliment sans se décomposer; ils se dissolvent dans l'eau, l'alcool et l'éther. En présence d'un excès de potasse, l'acide oxyphénique attire rapidement l'oxygène de l'air, comme l'acide pyrogallique; sa solution aqueuse réduit les sels d'argent, d'or et de platine; les sels de sesquioxyde de fer la colorent en vert: cette couleur passe au violet intense par l'action des alcalis. L'hypochlorite de chaux produit une coloration verte et peu à peu un précipité noir; le bichromate de potasse colore en brun la solution d'acide oxyphénique, qui est rapidement décomposée par tous les réactifs oxydants.

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Sur le mouvement des Glaciers; par M. Moseley (1).

Mémoire communiqué à la Société Royale de Londres, le 19 avril 1855.

Si une tige dilatable est soumise à l'action de la chaleur, tandis qu'elle repose sur un plan horizontal, le frottement oppose à la dilatation une résistance égale dans tous les sens, et il ne résulte de l'élévation de température qu'un changement de dimensions, sans déplacement du centre de gravité. Il n'en est pas de même si la tige est posée sur un plan incliné; la dilatation de la partie inférieure de la tige est contrariée par le frottement, mais favorisée par la pesanteur; tandis que la dilatation de la partie supérieure est contrariée à la fois par le frottement et par la pesanteur. L'extrémité inférieure doit donc se déplacer un peu plus que l'extrémité supérieure, et par suite le centre de gravité de la tige doit descendre d'une petite quantité. Par la même

(1) *Philosophical Magazine*, 4e serie, tome X, page 60.



raison, si la tige vient ensuite à se contracter, l'extrémité supérieure doit moins se relever que l'extrémité inférieure ne doit descendre; ce qui entraîne encore un petit déplacement du centre de gravité dans le même sens que le précédent. Ainsi, toute variation de température tend à faire descendre le centre de gravité de la tige et, quelque faible que soit l'effet dont il s'agit, il peut à la longue devenir sensible, si les variations de température se répètent fréquemment.

L'attention de M. Moseley a été appelée sur cet effet remarquable de la dilatation des corps par un phénomène observé à Bristol. Le toit du chœur de la cathédrale de cette ville avait été recouvert en 1851 de feuilles de plomb, et peu de temps après on avait remarqué que ces feuilles étaient sujettes à un mouvement lent, mais continuel, de descente. On avait vainement tenté d'arrêter le mouvement en clouant l'extrémité supérieure des feuilles sur les poutres du toit. La force qui produisait le mouvement du plomb avait été assez grande pour arracher les clous, et en 1853, au bout de vingt mois, le déplacement total avait été de 18 pouces anglais (environ 45 centimètres). Ce mouvement ne pouvait être attribué simplement au poids du plomb, car l'inclinaison du toit n'était pas de 16 degrés, et l'on s'était assuré qu'une lame de plomb était maintenue en équilibre par le frottement sur un plan de bois incliné de 30 degrés à l'horison. M. Moseley eut l'idée d'expliquer le phénomène par la dilatation, et en calculant les effets de cette cause et du frottement, au moyen du coefficient de dilatation du plomb et de l'amplitude moyenne des variations diverses de température survenues pendant les vingt mois qu'avait duré le mouvement, il a trouvé un accord très-satisfaisant entre le phénomène et la théorie.

L'idée d'appliquer cette théorie au mouvement des glaciers se présentait d'elle-même. On sait, en effet, que la glace est un corps très-dilatable par la chaleur, dont le coef-

ficient de dilatation linéaire n'est pas moindre que 0,00005 (environ deux fois plus grand que celui du plomb), et, par conséquent, dans une grande masse de glace, reposant sur un plan incliné et soumise aux variations diurnes de la température, c'est-à-dire, dans tout glacier, l'effet signalé par M. Moseley doit se reproduire. Reste à savoir s'il est suffisant pour expliquer les mouvements observés. M. Moseley a calculé, d'après son hypothèse quel devait être le mouvement annuel de la Mer de Glace et des glaciers affluents, et a obtenu des résultats entièrement concordants avec les observations de M. Forbes (1).

Pour les détails de ces calculs et la discussion ultérieure de l'hypothèse, nous ne pouvons que renvoyer au Mémoire original. Nous citerons seulement encore une expérience curieuse de M. Hopkins, rapportée par M. Moseley, qui vient à l'appui des considérations précédentes. Un bloc rectangulaire de glace, posé sur un plan incliné de pierre de taille, descendit le long du plan incliné d'un mouvement lent, mais continu, lors même que l'inclinaison du plan fût très-petite.

Deuxième Mémoire sur le changement de réfrangibilité de la lumière ; par M. Stokes (2)

M. Stokes décrit, dans son deuxième Mémoire, des procédés d'observation qui permettent de constater le phénomène de la fluorescence dans des corps qui ne le produisent qu'à un faible degré, sans qu'il soit besoin d'employer la lumière solaire directe.

Si l'on avait deux milieux dont les pouvoirs absorbants fussent parfaitement complémentaires, et tels, que le premier milieu laissât passer seulement les rayons les plus réfrangibles du spectre, et le second milieu les rayons les moins réfrangibles, l'observation de la fluorescence d'une troisième

(1) M. Forbes a objecté à M. Moseley que dans un glacier les variations de température ne sont sensibles que jusqu'à une très-petite profondeur.

(2) *Transactions Philosophiques* pour 1853, page 385.

substance serait facile. Les deux milieux étant placés entre l'œil de l'observateur et la lumière, le système semblerait parfaitement opaque; mais si l'on interposait entre les deux milieux une substance fluorescente qui eût la propriété de convertir les rayons très-réfrangibles que transmet le premier milieu en rayons moins réfrangibles que le second milieu pourrait transmettre, on verrait immédiatement reparaître la lumière. Le cas idéal que nous venons de supposer ne se réalise jamais parfaitement; mais on peut en approcher beaucoup, et en choisissant convenablement les systèmes de deux milieux dont on fait usage, on peut manifester la fluorescence de corps de nature très-diverse.

Pour faire les observations, M. Stokes se place dans une chambre obscure où la lumière des nuées est introduite par un trou de quelques centimètres de diamètre. Sur une tablette fixée au volet de la chambre, il pose le premier milieu absorbant, de manière que le trou en soit entièrement recouvert, et immédiatement derrière ce milieu la substance fluorescente; le deuxième milieu se trouve entre l'œil et la substance fluorescente. Avant l'interposition de la substance fluorescente, le système des deux milieux laisse toujours passer un peu de lumière; la présence de la substance a pour effet d'augmenter l'intensité, et généralement aussi de changer la couleur de la lumière qui arrive à l'œil. Ces deux caractères permettent, dans un grand nombre de cas, de constater la fluorescence avec certitude. Si l'on conserve quelques doutes, on peut transporter le second milieu en avant du premier, et l'on voit la fluorescence disparaître. On peut encore faire usage d'un troisième milieu, que l'on place alternativement entre le premier milieu et la substance fluorescente, et entre la substance fluorescente et le second milieu. Il en résulte des changements de couleur et d'intensité qui peuvent souvent aider à reconnaître la vraie nature du phénomène. M. Stokes appelle le premier milieu *absorbant principal*, le deuxième milieu *absorbant com-*

plémentaire; on peut donner le nom de *milieu auxiliaire* au troisième milieu, dont on fait usage quelquefois (1).

Les principales combinaisons de milieux absorbants dont M. Stokes a fait usage sont les suivantes :

1°. Absorbant principal : verre violet fortement coloré par le manganèse et le cobalt. Ce milieu, sous une épaisseur un peu grande, ne laisse passer qu'une petite proportion de rayons rouges et les rayons les plus réfrangibles du spectre commençant au violet. Il en résulte qu'il n'est pas nécessaire d'employer un absorbant complémentaire pour observer dans ce cas le phénomène de la fluorescence. Si l'on veut cependant faire usage d'un tel milieu, il faut choisir un verre faiblement coloré en jaune par l'oxyde d'argent. On peut remplacer le verre violet par le système de deux verres, dont l'un est coloré par l'oxyde de cobalt et l'autre par l'oxyde de manganèse.

2°. Absorbant principal : dissolution de sulfate de cuivre ammoniacal. Absorbant complémentaire : verre coloré en jaune par l'oxyde d'argent et légèrement brûlé. Les verres jaunes ordinaires arrêtent les rayons violets, mais laissent passer les rayons invisibles plus réfrangibles que le violet; lorsqu'ils ont éprouvé dans leur fabrication un échauffement plus fort que de coutume, ils arrêtent les rayons invisibles aussi bien que les rayons violets. Cette combinaison se rapproche autant qu'il est possible des conditions idéales de la méthode. Le système est parfaitement opaque pour la lumière des nuées, et rien n'est plus remarquable que de voir reparaître une vive lumière lorsqu'on interpose un verre coloré en jaune-serin par l'oxyde d'urane.

3°. Absorbant principal : verre coloré en bleu par l'oxyde de cobalt. Même absorbant complémentaire que dans la deuxième combinaison. Le verre bleu laissant toujours pas-

(1) L'expression *transfer medium* dont M. Stokes se sert pour désigner ce troisième milieu ne nous paraît pas traduisible.



ser un peu de jaune et de rouge, cette combinaison est inférieure à la précédente.

4°. Absorbant principal : dissolution de nitrate de cuivre. Absorbant complémentaire : verre rouge ou orangé.

Une autre méthode, dont M. Stokes a fait usage, exige l'emploi d'un prisme et s'applique aux substances solides. La lumière, transmise par le premier milieu absorbant des expériences précédentes, arrive sur une tablette de porcelaine entièrement dépourvue de fluorescence. Sur cette tablette, on pose la substance à étudier; on en approche une fente étroite, et à quelque distance en arrière on place un prisme. On regarde ensuite la fente à travers le prisme, en s'arrangeant de manière que la partie supérieure de la fente, par exemple, se projette sur la tablette de porcelaine, et la partie inférieure sur la substance fluorescente. On aperçoit ainsi deux spectres, dont l'un est produit par la lumière diffusée par la porcelaine, et l'autre par la lumière diffusée sur la substance à étudier. La comparaison de ces deux spectres permet de reconnaître immédiatement si cette substance est fluorescente. Il est évidemment essentiel d'être assuré que la plaque de porcelaine n'est fluorescente à aucun degré. Pour le reconnaître, on modifie l'arrangement de l'expérience précédente de telle façon que par la moitié supérieure de la fente on reçoive la lumière directe des nuées transmise par le milieu absorbant, et par la moitié inférieure la lumière diffusée sur la plaque de porcelaine. Si les deux spectres que l'on voit sont identiques, ou du moins ne diffèrent que par l'intensité, la plaque de porcelaine peut être employée aux expériences.

En faisant usage de ces divers procédés d'observation, on reconnaît que rien n'est plus commun que le phénomène de la fluorescence. Tous les papiers, toutes les substances organiques, tous les verres sont plus ou moins fluorescents. Les cristaux de sulfate de quinine le sont d'une manière assez marquée, beaucoup moins cependant que leur dissolution.

Observations météorologiques faites à l'Observatoire de Paris. — DÉCEMBRE 1855.

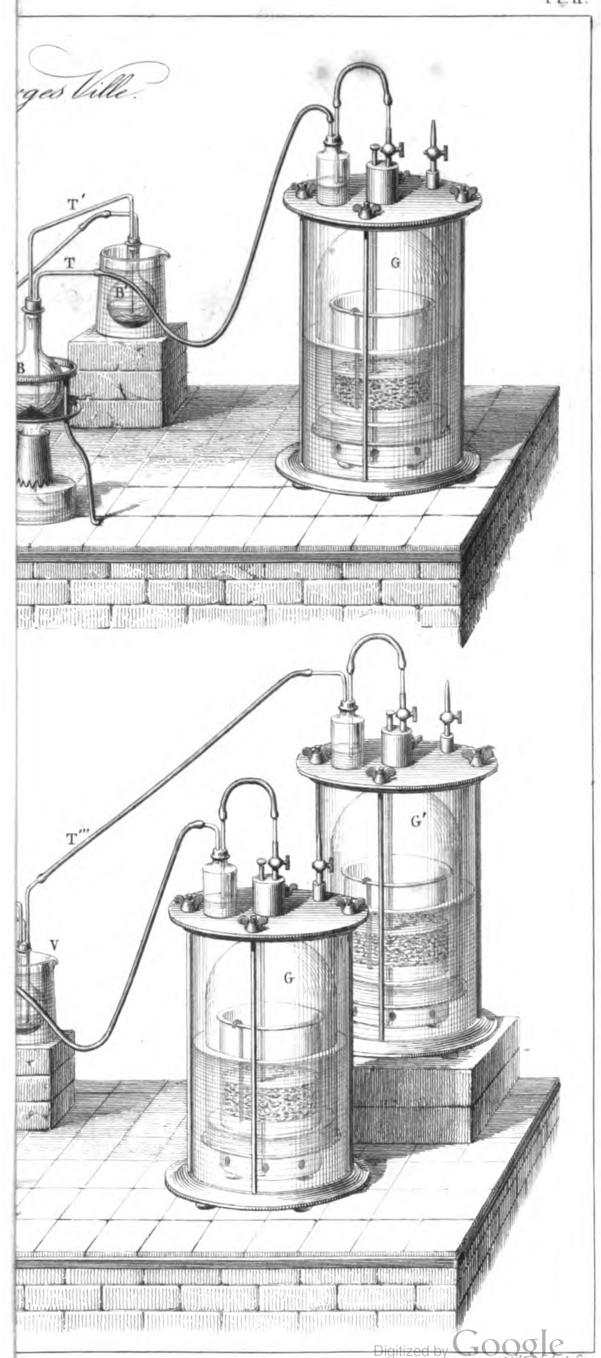
Jours du mois.	9 heures du mat. Temps vrai. Barom. à 0°.	Therm. extér. fixe et corr.	Therm. tournant.	Midi. Temps vrai. Barom. à 0°.	Therm. extér. fixe et corr.	Therm. tournant.	3 heures du soir. Temps vrai. Barom. à 0°.	Therm. extér. fixe et corr.	Therm. tournant.	6 heures du soir. Temps vrai. Barom. à 0°.	Therm. extér. fixe et corr.	Therm. tournant.	9 heures du soir. Temps vrai. Barom. à 0°.	Therm. extér. fixe et corr.	Therm. tournant.	Minuit. Temps vrai. Barom. à 0°.	Therm. extér. fixe et corr.	Therm. tournant.	Thermom. Maxima.	Thermom. Minima.	État du ciel à midi.	Vents à midi.
1	760,19	3,8	3,4	759,60	6,2	5,5	758,37	5,5	5,2	757,57	4,4	4,2	756,56	3,8	3,8	755,06	3,8	3,7	6,8	1,6	Couvert...........	O. N. O. faib.
2	752,14	2,5	2,3	751,96	3,2	2,3	750,85	4,2	4,0	750,49	3,2	3,0	750,64	3,2	3,1	750,74	2,8	*2,9	4,3	2,4	Couvert; brouillard..	S. O. faible.
3	753,69	−0,2	»	754,38	0,0	»	754,63	+0,1	»	755,95	−2,0	»	757,01	−3,2	−3,0	757,80	−4,4	−3,9	+0,4	−0,3	Nuageux...........	N. E. as fort.
4	758,99	−3,8	−2,6	757,64	−1,4	−1,4	756,40	−1,0	−1,0	756,10	−0,2	−0,3	755,19	+0,2	+0,2	753,40	1,0	+0,7	(A)	−5,6	Couvert...........	S. faible.
5	748,71	5,8	5,6	746,89	6,7	*5,4	745,59	6,2	*5,2	745,32	4,8	4,4	[1]745,03	3,4	3,1	745,73	1,8	»	7,5	(B)	Couvert; pluie.....	O. faible.
6	743,19	1,5	1,2	743,38	3,6	3,4	743,65	4,2	3,9	744,41	3,0	3,0	745,17	2,1	»	747,52	1,8	»	4,2	1,2	Tr.-nuag., sol. par m.	O. as fort..
7	746,48	1,6	1,4	746,32	3,1	3,0	746,07	3,6	3,5	746,14	1,7	1,6	746,00	1,2	1,2	748,40	1,3	*1,2	4,2	1,2	Nuageux......	O. S. O. as f.
8	746,76	0,4	0,0	747,20	1,8	*1,8	747,79	2,4	2,8	748,69	1,6	1,4	749,80	1,8	1,6	750,87	−0,3	+0,2	3,9	+0,2	Couv.; qq. floc. de neig.	N. O. ass. fo.
9	[2]754,67	−1,3	»	[3]755,44	−1,6	»	755,39	−2,0	−2,4	757,35	−3,4	−3,7	753,41	−3,6	−3,3	758,62	−3,0	−2,6	−1,9	»	Couvert...........	N. N. E.
10	759,84	−4,4	−4,5	759,46	−3,5	»	758,98	−3,0	»	[4]758,72	−3,2	»	759,28	−3,2	−3,9	758,68	−3,1	»	−1,3	−4,8	Couvert...........	O. N. O. faib.
11	759,14	−3,6	−*4,0	758,71	−2,1	−2,8	758,19	−2,7	−2,8	757,71	−2,8	−2,7	757,44	−3,2	−2,5	756,68	−7,0	−6,2	−2,7	−4,4	Couvert...........	S. S. O. faib.
12	753,63	−5,6	−5,6	752,43	−3,0	−3,3	751,67	−3,1	−3,3	751,77	−2,5	−2,6	752,17	−2,1	−1,2	753,45	−1,8	−1,0	−1,7	−8,5	Couvert...........	S. faible.
13	757,47	−3,7	−3,6	758,45	−2,4	−2,6	758,42	−0,9	−1,1	759,63	−1,4	−1,5	760,45	−2,3	»	760,61	−3,8	»	−0,9	−5,2	Couvert...........	O. faible.
14	760,95	−3,2	−3,2	759,74	+0,4	−0,2	757,52	1,7	*+0,8	756,00	2,8	*2,1	754,18	3,8	*3,8	754,43	3,4	»	7,0	−5,4	Couvert...........	S. S. O. faib.
15	759,51	6,8	6,0	761,29	6,8	6,0	762,41	7,2	6,5	762,91	6,4	»	764,19	6,3	7,2	764,99	6,8	6,6	7,3	(C)	Couvert...........	O. faible.
16	765,62	6,9	6,8	765,02	7,8	7,6	763,89	7,0	6,6	763,47	6,1	6,2	762,68	6,1	6,2	761,44	5,6	*5,4	7,9	5,4	Couvert...........	O. faible.
17	759,34	4,2	4,2	758,40	4,4	4,2	757,42	2,5	2,6	756,95	2,6	2,7	756,89	2,8	3,4	756,51	2,1	2,0	4,8	4,0	Couvert...........	E. S. E. faib.
18	753,16	2,0	1,7	758,59	3,4	3,4	759,39	4,0	3,6	760,51	2,4	2,6	761,77	+0,7	+0,9	752,86	−2,3	−0,9	4,1	1,8	Couv.; qq. éclaircies..	E. N. E. faib.
19	764,40	−5,9	−5,6	763,55	−3,4	−3,6	763,26	−2,0	−2,3	762,92	−4,0	−3,8	762,90	−6,0	−6,3	761,93	−7,9	−8,2	−1,7	−6,3	Beau..............	E. N. E. as f.
20	762,09	−9,4	−9,5	759,99	−5,4	−5,5	758,93	−3,6	−4,0	757,83	−7,0	−7,0	757,24	−9,2	»	756,46	−10,6	»	−1,4	−10,0	Beau..............	E. ass. fort.
21	753,61	−11,3	−11,3	751,29	−7,3	−7,5	749,80	−7,0	−7,1	749,17	−7,6	−7,7	749,15	−7,2	−6,7	750,47	−6,8	−6,2	−6,5	−12,3	Très-nuageux......	E. N. E. faib.
22	754,01	−9,8	−9,8	755,18	−7,4	−6,7	755,75	−6,0	−5,4	758,56	−7,9	−7,0	759,34	−8,8	−7,6	759,05	−6,6	−6,3	−5,9	−10,0	Beau; vapeurs......	N. faible.
23	756,06	1,5	»	754,41	3,8	»	753,87	5,6	»	752,52	6,4	»	[5]752,34	7,7	*7,7	752,42	7,4	7,9	7,9	−9,8	Couvert...........	S. ass. fort.
24	757,22	5,1	»	757,25	8,2	7,6	757,19	7,9	7,8	756,52	6,3	»	75[illegible],38	6,4	6,5	755,93	4,5	5,0	8,6	»	Nuageux...........	S. S. O. faib.
25	754,12	3,1	3,2	751,43	5,8	5,7	748,76	6,6	6,2	746,71	6,6	6,4	749,12	7,0	6,7	750,79	5,3	5,3	6,8	2,9	Éclaircies; cumulus.	S. faible.
26	747,45	7,0	6,5	745,97	9,2	8,5	745,61	10,0	9,4	746,44	8,9	8,6	747,99	8,8	8,4	748,62	7,8	7,4	10,8	4,5	Nuageux, qq. éclaircies.	S. fort.
27	750,90	6,6	*6,4	750,05	9,2	9,0	750,39	10,2	9,6	750,64	8,0	8,0	750,88	7,0	7,1	750,81	6,4	6,4	10,8	6,6	Nuageux...........	S. faible.
28	755,03	6,4	6,0	753,34	12,1	11,2	754,01	10,8	10,0	754,83	9,2	8,9	756,23	8,0	7,9	757,18	7,6	7,5	12,5	5,5	Beau; vap. abondante	S. E. faible.
29	760,54	6,6	6,4	760,56	8,6	8,4	760,52	9,7	9,5	761,27	8,8	8,6	762,15	7,2	7,4	762,73	7,4	7,6	9,9	6,3	Couvert...........	S. S. O. faib.
30	764,38	6,8	6,6	764,79	8,4	7,8	765,35	10,3	10,2	766,72	6,6	6,4	767,78	5,2	4,9	767,08	*2,9	2,4	10,5	6,6	Couvert...........	S. O. faible.
31	766,55	0,9	0,9	764,77	3,6	3,7	763,53	5,1	4,9	762,18	4,0	4,4	760,95	3,3	3,4	759,94	3,3	3,4	5,5	0,0	Brouillard humide...	S. E. faible.

(1) Cette observation a été faite à 10 h. (2) Cette observation a été faite à 9 h. 10 m. (3) Cette observation a été faite à 11 h. 40 m. (4) Cette observation a été faite à 7 h. [illegible]0 m.

(5) Cette observation a été faite à 9 h. 40 m. (A) Il n'y a pas eu de maximum. (B) Il n'y a pas eu de minimum. (C) Il n'y a pas eu de minimum.

Quantité de pluie en millimètres tombée pendant le mois : Cour, 21mm,73; terrasse, 19mm,27.

Nota. Les astérisques placés dans la colonne du thermomètre tournant indiquent que ce thermomètre, qui n'est, jusqu'à nouvel ordre, qu'un thermomètre d'essai, était mouillé par la pluie.


rges Ville.
T'
T
B'
B
G
T'''
V
G'
G
Buguet fils del et Sc

SUR UN PHÉNOMÈNE NOUVEAU DE DIFFRACTION ET SUR QUELQUES LOIS DE LA DIFFRACTION ORDINAIRE;

PAR M. QUET,
Recteur de l'Académie de Besançon.

§ I. — *Préliminaires.*

Lord Brougham a présenté à l'Académie des Sciences, le 21 janvier 1850, des expériences intéressantes sur la diffraction de la lumière, et il les a données comme inexplicables par les interférences. Cependant la théorie de Fresnel a résolu de si nombreuses difficultés, elle a jeté une si vive lumière sur tant de phénomènes délicats, qu'il est difficile aujourd'hui de la mettre en doute, surtout à l'occasion de travaux qui n'ont été publiés que par extrait. En attendant qu'on puisse l'appliquer aux expériences de lord Brougham, j'ai cru devoir la soumettre à une nouvelle épreuve dans un cas très-compliqué de diffraction; j'ai choisi pour cela un phénomène qui présente de grandes analogies avec ceux que lord Brougham a observés et qui peut-être est compris dans les expériences du physicien anglais. Je prie l'Académie de vouloir bien accueillir avec indulgence l'essai que j'ai l'honneur de lui présenter.

Les phénomènes que j'ai examinés se produisent au moyen de la faible lumière qui se propage dans l'ombre des corps opaques. On les obtient en plaçant devant une source lumineuse une suite d'écrans qui empiètent chacun sur l'ombre de celui qui précède. Lorsque l'expérience est convenablement dirigée, on voit se développer des franges de diffraction qui paraissent susceptibles d'intéresser par leur beauté, par la difficulté de leur théorie et par la facilité avec laquelle elles permettent de trancher la question entre les deux théories d'Young et de Fresnel sur la dif-

fraction. Si l'on met devant un point lumineux S, *fig.* 1,

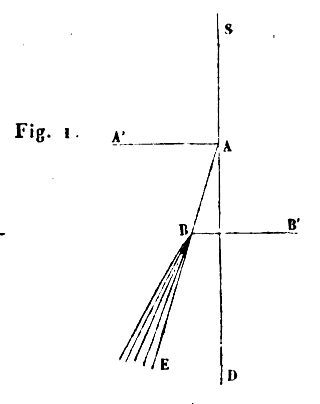


Fig. 1.

deux écrans AA', BB', dirigés en sens opposés, ayant leurs bords rectilignes et parallèles, et tels que le bord du second écran pénètre dans l'ombre du premier, on produit, au delà du second écran et hors de son ombre B'BE, une suite de franges très-nettes et fort remarquables. Leurs parties brillantes n'ont pas, il est vrai, le même éclat que dans les phénomènes de diffraction obtenus avec un seul écran, mais elles forment, dans la lumière homogène,

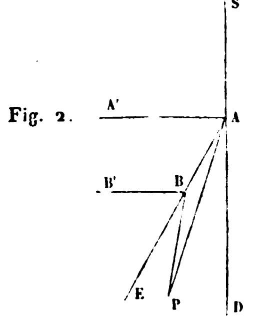


Fig. 2.

un vif contraste sur les parties voisines qui sont très-sombres et en reçoivent un grand relief. Ces franges se reconnaissent encore lorsque le bord du second écran est

très-notablement enfoncé dans l'ombre de l'autre ; par leur présence, elles permettent de constater nettement et à de grandes distances angulaires la lueur vague qui se propage derrière les obstacles ; quant aux lois qu'elles suivent, je les examinerai plus loin,

Ces franges disparaissent complétement, lorsque le deuxième écran fait une demi-révolution autour de son bord supposé fixe. Ce fait très-simple suffit pour renverser la théorie d'Young ; d'après elle, les franges devraient subsister dans les deux positions de l'écran, puisque, en chaque point P pris hors de l'ombre du second écran, *fig.* 2 et 3,

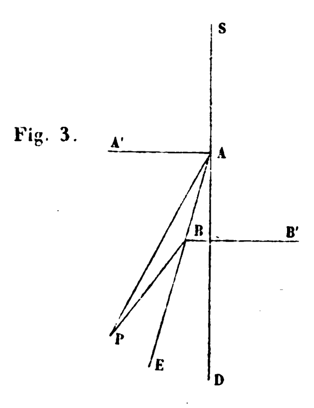


Fig. 3.

deux rayons pourraient se croiser et interférer, savoir le rayon AP qui vient directement du bord A du premier écran et le rayon ABP qui vient aussi de ce bord, mais en vertu d'une réflexion opérée sur le second écran en B. Des mesures micrométriques ne sont pas ici nécessaires, comme dans plusieurs démonstrations de Fresnel ; l'absence ou la présence d'un phénomène, voilà tout ce qu'il s'agit de constater.

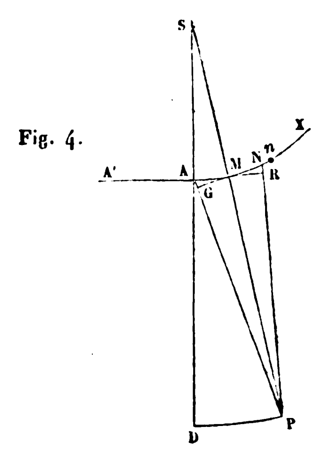
Laissons de côté la théorie imparfaite d'Young, déjà impuissante pour expliquer plusieurs phénomènes de la diffraction ordinaire ; examinons la théorie des ondulations

d'une manière plus générale, en nous appuyant sur le principe d'Huygens, et voyons si, en suivant les idées de Fresnel, il est possible de faire sortir de la théorie les divers phénomènes que présentent les écrans multiples dans la diffraction de la lumière.

Dans l'état où Fresnel a laissé les calculs de la diffraction, la théorie de ces phénomènes compliqués serait peu abordable. Heureusement j'ai pu mettre à profit les perfectionnements que l'on doit à M. Knochenhauer et à M. Cauchy. J'examinerai en premier lieu les phénomènes de la diffraction ordinaire, puis je traiterai le cas des écrans multiples.

§ II. — *Diffraction produite par un bord rectiligne.*

Je construits d'abord la *fig.* 4, connue pour ce cas.



S est le point lumineux. Par ce point on suppose mené un plan perpendiculaire au bord de l'écran.

AA', A'AD, AMX sont les sections de l'écran, de son ombre géométrique, et de la surface de l'onde déterminées par le plan normal que j'ai indiqué.

P est un point quelconque pris au delà de l'écran.

M est l'intersection de la droite SP et de l'arc AX.

GMR est un arc décrit avec le rayon PM autour du centre P.

Nn est un élément quelconque de l'arc AX.

G, R sont les intersections de l'arc GMR avec les rayons vecteurs PA, PN.

T est la durée des vibrations lumineuses.

λ est la longueur d'ondulation.

V est la vitesse que le point P reçoit de la surface de l'onde AX.

Il s'agit maintenant de calculer l'intensité de la lumière qui se propage en P. Je poserai

$$SA = a, \quad SP = a + p, \quad NM = z, \quad Nn = dz, \quad NR = r.$$

La vitesse que le point P reçoit de l'élément Nn, à l'époque t, peut être représentée par $\sin 2\pi\left(\frac{t}{T} - \frac{p+r}{\lambda}\right) dz$, en réduisant à l'unité, comme Fresnel le fait, le coefficient d'obliquité ; par suite, ainsi qu'on le sait, la vitesse totale V peut être représentée par

$$V = \sum dz \sin 2\pi\left(\frac{t}{T} - \frac{p+r}{\lambda}\right),$$

la somme Σ s'étendant à tous les éléments de l'arc AX.

On tire de là

$$V = \sin 2\pi\left(\frac{t}{T} - \frac{p}{\lambda}\right)\sum dz \cos\frac{2\pi r}{\lambda} - \cos 2\pi\left(\frac{t}{T} - \frac{p}{\lambda}\right)\sum dz \sin\frac{2\pi r}{\lambda}.$$

En désignant par $\sqrt{H}$ une quantité positive et par φ un nombre compris entre o et 1, on peut toujours poser

$$(1) \quad \sum dz \cos\frac{2\pi r}{\lambda} = \sqrt{H}\cos 2\pi\varphi, \quad \sum dz \sin\frac{2\pi r}{\lambda} = \sqrt{H}\sin 2\pi\varphi,$$

et alors on a

$$(2)\qquad V = \sqrt{H}\sin 2\pi\left(\frac{t}{T} - \frac{p}{\lambda} - \varphi\right),$$

d'où l'on conclut que l'intensité de la lumière au point P est représentée par H ou par

$$(3)\qquad H = \left(\sum dz \cos\frac{2\pi r}{\lambda}\right)^2 + \left(\sum dz \sin\frac{2\pi r}{\lambda}\right)^2,$$

les deux variables r et z peuvent s'exprimer l'une par l'autre. En négligeant les quantités du quatrième ordre par rapport à z, on a

$$(4)\qquad r = \frac{z^2(a+p)}{2ap},$$

je pose

$$(5)\qquad \frac{r}{\lambda} = \frac{v^2}{4},$$

$$(6)\qquad X = \sum dv \cos\frac{\pi v^2}{2}, \qquad Y = \sum dv \sin\frac{\pi v^2}{2},$$

et j'ai

$$(7)\qquad \sum dz \cos\frac{2\pi r}{\lambda} = X\sqrt{\frac{ap\lambda}{2(a+p)}},$$

$$\sum dz \sin\frac{2\pi r}{\lambda} = Y\sqrt{\frac{ap\lambda}{2(a+p)}},$$

$$(8)\qquad H = (X^2 + Y^2)\frac{ap\lambda}{2(a+p)},$$

$$(9)\qquad \operatorname{tang} 2\pi\varphi = \frac{Y}{X}.$$

Je remarque maintenant que l'intégrale $\int_{v'}^{v''} dv \cos\frac{\pi v^2}{2}$ est insensible, lorsque les limites v', v'' sont suffisamment grandes; on a en effet en intégrant par partie :

$$\int_{v'}^{v''} dv \cos\frac{\pi v^2}{2} = \frac{1}{\pi v''}\sin\frac{\pi v''^2}{2} - \frac{1}{\pi v'}\sin\frac{\pi v'^2}{2} - \int_{v'}^{v''}\sin\frac{\pi v^2}{2} d\,\frac{1}{\pi v}.$$

Dans les conditions indiquées, la quantité

$$\frac{1}{\pi\nu''}\sin\frac{\pi\nu''^2}{2}-\frac{1}{\pi\nu'^2}\sin\frac{\pi\nu'^2}{2}$$

est négligeable; d'une autre part, la valeur absolue de $\int_{\nu'}^{\nu''}\sin\frac{\pi\nu^2}{2}\,d\frac{1}{\pi\nu}$ est nécessairement plus petite que celle de $\int_{\nu'}^{\nu''}d\frac{1}{\pi\nu}$, ou, ce qui est la même chose, que celle de $\frac{1}{\pi\nu''}-\frac{1}{\pi\nu'}$. Comme cette dernière est insensible, il en résulte que la proposition est démontrée. Il en serait de même de $\int_{\nu'}^{\nu''}d\nu\sin\frac{\pi\nu^2}{2}$. Si l'on prend un arc quelconque sur MX, à une distance suffisamment grande du point M, les parties des sommes X, Y qui proviennent de cet arc sont donc négligeables, en sorte que l'influence de la partie correspondante de l'onde sur la vitesse de vibration du point P est insensible. C'est au reste ce que l'on démontre aisément par de simples considérations géométriques. Il suit aussi de ce qui précède, que dans les sommes X, Y, si l'une des limites est très-grande, on pourra la remplacer par $\nu=\infty$. Si l'écran AA' n'existait pas, les deux limites seraient infinies, et on aurait alors

$$X=\int_{-\infty}^{\infty}d\nu\cos\frac{\pi\nu^2}{2}=1,\qquad Y=\int_{-\infty}^{\infty}d\nu\sin\frac{\pi\nu^2}{2}=1.$$

Si l'on désigne par H' la valeur de H correspondant à ce cas, ou l'intensité de la lumière qui existerait en P, s'il n'y avait pas d'obstacle, la formule (8) donnera

$$H'=\frac{2ap\lambda}{2(a+p)}\qquad\text{et}\qquad\frac{H}{H'}=\frac{X^2+Y^2}{2}.$$

Je pose

$$\frac{H}{H'}=\tfrac{1}{2}h,$$

$\frac{1}{2}h$ désignera l'intensité de la lumière au point P exprimée en prenant pour unité d'intensité celle qui aurait lieu au même point si l'écran n'existait pas. On aura donc

$$(10) \qquad h = X^2 + Y^2.$$

On voit que pour résoudre le problème proposé et en même temps calculer φ, il n'y a plus qu'à calculer les intégrales X, Y d'après les limites relatives à chaque problème. Jusqu'ici je n'ai fait pour ainsi dire que rappeler des équations connues; maintenant je cesserai de suivre la marche de Fresnel.

En intégrant par parties et en faisant porter l'intégration sur les coefficients des lignes trigonométriques, on a immédiatement

$$(11) \qquad \begin{cases} \int_0^v \cos\frac{\pi v^2}{2}\,dv = P \sin\frac{\pi v^2}{2} + Q\cos\frac{\pi v^2}{2}, \\ \int_0^v \sin\frac{\pi v^2}{2}\,dv = Q\sin\frac{\pi v^2}{2} - P\cos\frac{\pi v^2}{2}; \end{cases}$$

en posant

$$(12) \qquad \begin{cases} P = \frac{\pi v^3}{3} - \frac{\pi^3 v^7}{1.3.5.7} + \frac{\pi^5 v^{11}}{1.3.5.7.9.11} - \ldots \\ Q = v - \frac{\pi^2 v^5}{1.3.5} + \frac{\pi^4 v^9}{1.3.5.7.9} - \ldots \end{cases}$$

Les formules (11), (12) sont dues à M. Knochenhauer (voyez *Poggendorff*, t. XLI, p. 103, et *Undulations theorie*, page 36 et 37); les séries (12) sont convergentes pour toutes les valeurs de v depuis zéro jusqu'à l'infini, en exceptant toutefois la valeur $v=\infty$. Les formules (11) sont donc exactes dans tous les cas et s'appliquent à toutes les particularités du phénomène qui nous occupe. Les séries (12) sont très-rapidement convergentes lorsque v est très-petit, et par suite lorsque l'on considère le point P très-près de

l'ombre géométrique AD. Lorsque v est très-grand, ces séries exigent que l'on prenne un grand nombre de termes, et alors elles sont peu commodes, mais dans ce cas nous les remplacerons par d'autres qui seront très-promptement convergentes. Quoi qu'il en soit, en se servant des séries (12) on peut toujours calculer une limite supérieure de l'erreur que l'on commet en s'arrêtant à un terme donné; c'est un avantage qui tient à la méthode d'intégration par parties; nous en verrons plus loin un exemple. Les formules (11), (12), qui sont tout à fait exactes et générales, nous serviront principalement pour établir des propositions; quant aux calculs numériques, nous indiquerons un moyen de les abréger, lorsque v est plus grand que l'unité. Les formules (11) (12) peuvent aisément se déduire de l'intégrale $\int_0^x e^{-x^2}\,dx$, dont le développement en série est si souvent employé dans le calcul des chances; il suffit, en effet, d'y poser $x^2 = -\frac{i\pi v^2}{2}$, i étant égal à $\sqrt{-1}$. Dans le calcul des chances, on a aussi un second développement de $\int_0^x e^{-x^2}\,dx$, qui permet d'effectuer promptement les approximations numériques, quoique la série soit divergente. C'est à ce second mode de développement que nous aurons recours dans les calculs numériques.

Au moyen des formules (11), l'équation (10) devient

$$(13)\quad \left\{ \begin{aligned} h = &\left(\frac{1}{2} + P\sin\frac{\pi v^2}{2} + Q\cos\frac{\pi v^2}{2}\right)^2 \\ &+ \left(\frac{1}{2} + Q\sin\frac{\pi v^2}{2} - P\cos\frac{\pi v^2}{2}\right)^2. \end{aligned} \right.$$

Dans cette équation, v, et par suite P, Q, seront positifs ou négatifs, suivant que le point P, qui reçoit la lumière, est situé hors de l'ombre géométrique de l'écran,

ou à l'intérieur de cette ombre; par le développement, l'équation (13) devient

$$(14)\quad h=\frac{1}{2}+P^2+Q^2+(P+Q)\sin\frac{\pi v^2}{2}-(P-Q)\cos\frac{\pi v^2}{2}.$$

Pour connaître les valeurs de v, qui correspondent à des intensités maxima et minima, j'égale à zéro la dérivée $\frac{dh}{dv}$, et j'ai

$$(15)\quad \left\{\begin{aligned} o&=2\left(P\frac{dP}{dv}+Q\frac{dQ}{dv}\right)+\left[\frac{dP}{dv}+\frac{dQ}{dv}+\pi v(P-Q)\right]\sin\frac{\pi v^2}{2}\\ &+\left[\frac{dQ}{dv}-\frac{dP}{dv}+\pi v(P+Q)\right]\cos\frac{\pi v^2}{2}.\end{aligned}\right.$$

Or les formules (12) donnent

$$(16)\quad Q=\frac{1}{\pi v}\frac{dP}{dv},\qquad \frac{dQ}{dv}=1-\pi v P,\qquad Q\frac{dQ}{dv}=Q-P\frac{dP}{dv}.$$

Ceci réduit (15) à

$$(17)\qquad o=2Q+\sin\frac{\pi v^2}{2}+\cos\frac{\pi v^2}{2}.$$

Lorsque v est plus petit que l'unité, il est aisé de voir que Q est positif, et que l'équation (17) ne peut pas être satisfaite. Pour connaître quelles sont les valeurs réelles et plus grandes que l'unité qui, prises pour v, peuvent satisfaire à l'équation (17), s'il y a lieu, nous allons d'abord apprendre à calculer Q et P avec une approximation suffisante, par des séries qui sont très-rapidement convergentes lorque v est plus grand que l'unité.

A cet effet, j'intègre par parties, en faisant porter l'intégration directement sur les lignes trigonométriques, et j'ai immédiatement

$$(18)\quad \left\{\begin{aligned} &\int_v^{\infty}\cos\frac{\pi v^2}{2}\,dv=-M\sin\frac{\pi v^2}{2}+N\cos\frac{\pi v^2}{2}+R\\ &\int_v^{\infty}\sin\frac{\pi v^2}{2}\,dv=M\cos\frac{\pi v^2}{2}+N\sin\frac{\pi v^2}{2}+R',\end{aligned}\right.$$

en posant

$$(19) \quad \begin{cases} M = \frac{1}{\pi v}\left(1 - \frac{1.3}{\pi^2 v^4} + \frac{1.3.5.7}{\pi^4 v^8} - \ldots\right) \\ N = \frac{1}{\pi^2 v^3}\left(1 - \frac{1.3.5}{\pi^2 v^4} + \frac{1.3.5.7.9}{\pi^4 v^8} - \ldots\right), \end{cases}$$

et en désignant par R, R′ les restes qu'il faut ajouter lorsqu'on arrête l'intégration par parties à un terme déterminé.

On tire de (18) les formules

$$(20) \quad \begin{cases} \int_0^v \cos\frac{\pi v^2}{2}\, dv = \frac{1}{2} + M \sin\frac{\pi v^2}{2} - N \cos\frac{\pi v^2}{2} - R \\ \int_0^v \sin\frac{\pi v^2}{2}\, dv = \frac{1}{2} - M \cos\frac{\pi v^2}{2} - N \sin\frac{\pi v^2}{2} - R'. \end{cases}$$

Ces formules sont dues à M. Cauchy, qui les a trouvées par une méthode très-savante et les a publiées dans le tome XV des *Comptes rendus* de 1842. Pour que ces formules soient exactes, il faut conserver les restes R, R′. En effet, les séries M, N sont divergentes et ne peuvent pas se prolonger indéfiniment. En comparant les équations (11) et (20), on en tire :

$$(21) \quad \begin{cases} P = M + \frac{1}{2}(S - C) + R'C - RS, \\ Q = -N + \frac{1}{2}(S + C) - R'S - RC. \end{cases}$$

On a désigné par C et S le cosinus et le sinus de l'arc $\frac{\pi v^2}{2}$.

Ces formules (21) permettent de calculer promptement P, Q, pour des valeurs de v plus grandes que l'unité.

Je remarque d'abord que, d'après le procédé même d'intégration par parties, le reste est de l'une ou l'autre de ces deux formes : $\int_v^\infty \cos\frac{\pi v^2}{2}\, du$, $\int_v^\infty \sin\frac{\pi v^2}{2}\, du$, en dési-

gnant par u le dernier terme auquel on s'est arrêté dans les séries M, N, lorsqu'on a formé la première équation (20). Ces dernières intégrales sont, en valeur absolue, plus petites que $\int_{\nu}^{\infty} du$ ou que u. Le dernier terme u donne donc une limite supérieure de l'erreur que l'on commet lorsque, dans la première équation (20), on néglige le reste R. Dans la deuxième équation (20), si l'on néglige le reste R', on commet une erreur dont la limite supérieure est donnée par le dernier terme des séries M, N, auquel on s'est arrêté. La règle est la même pour les deux cas. Il est clair aussi que si le terme qui suit immédiatement u est négligeable, l'erreur commise sera plus petite que le double de ce terme. Comme les séries (19) sont très-rapidement convergentes lorsque ν est notablement plus grande que l'unité, on pourra, pour calculer les intégrales des premiers membres dans les équations (20), réduire ces équations à

$$(22)\quad \begin{cases} \int_0^{\nu} \cos\frac{\pi\nu^2}{2}\,d\nu = \frac{1}{2} + \text{M}\sin\frac{\pi\nu^2}{2} - \text{N}\cos\frac{\pi\nu^2}{2} \\ \int_0^{\nu} \sin\frac{\pi\nu^2}{2}\,d\nu = \frac{1}{2} - \text{M}\cos\frac{\pi\nu^2}{2} - \text{N}\sin\frac{\pi\nu^2}{2}. \end{cases}$$

On pourra de même réduire les équations (21) à

$$(23)\quad \begin{cases} \text{P} = \text{M} + \frac{1}{2}(\text{S} - \text{C}), \\ \text{Q} = -\text{N} + \frac{1}{2}(\text{S} + \text{C}). \end{cases}$$

Je porte cette valeur de Q dans l'équation (17), en lui conservant son signe, ou en le changeant, suivant que le point P considéré est hors de l'ombre ou dans l'ombre de l'écran. Dans le premier cas, j'ai

$$(24)\qquad 0 = -\text{N} + \sin\frac{\pi\nu^2}{2} + \cos\frac{\pi\nu^2}{2},$$

et, dans le second,

$$(25) \qquad o = N.$$

On aurait pu employer directement les équations (22), au lieu des équations (11), pour calculer l'intensité de la lumière en P et arriver aux équations (24), (25); mais comme les équations (22) ne sont qu'approchées, on ne verrait pas aussi facilement le degré d'approximation pour les équations (24) et (25).

Je considère d'abord l'équation (24), qui se rapporte au cas où le point P est hors de l'ombre de l'écran. On peut la résoudre par la méthode des approximations; mais je remarque que l'emploi de l'équation (24) suppose que ν est plus grand que l'unité. Or pour des valeurs de ν un peu notables, N est très-petit; on pourra donc, dans une première approximation, qui du reste sera suffisante pour le but que nous nous proposons, réduire l'équation (24) à

$$\sin\frac{\pi\nu^2}{2} + \cos\frac{\pi\nu^2}{2} = o$$

ou à

$$(26) \qquad \operatorname{tang}\frac{\pi\nu^2}{2} = -1,$$

équation due à M. Knochenhauer, qui, en la déduisant de la formule (17) sans faire usage des équations (23), n'en donne peut-être pas une démonstration suffisamment claire. Les valeurs de ν qu'on tire de là sont les racines carrées des nombres suivants :

$$\frac{3}{2}, \quad \frac{7}{2}, \quad \frac{11}{2}, \ldots, \quad \frac{3+4n}{2}.$$

Cette loi a été publiée par M. Knochenhauer en 1837 dans *Poggendorff* et en 1839 dans *Undulations theorie*.

Le double des carrés des diverses valeurs de ν, correspondant aux franges brillantes et obscures, suivent très-sensiblement, d'après cette loi, la série des nombres entiers :

$$3, \quad 7, \quad 11, \quad 15, \quad 19, \text{ etc.}$$

Cette curieuse propriété se reconnaît au reste très-aisément sur les quatorze nombres qui ont été calculés par Fresnel d'une manière très-pénible. La loi qui précède fournit aisément l'énoncé qui suit : Les parties les plus brillantes et les plus sombres des franges de diffraction sont tellement situées, que la différence des chemins parcourus par deux rayons qui s'y croiseraient en venant de la source, l'un directement, l'autre par réflexion sur le bord de l'écran, seraient égales à un nombre impair ou à un nombre pair de demi-ondulations diminué de $\frac{1}{8}$ d'ondulation. En effet, d'après l'équation (5), en remarquant que, dans les équations (11) et les analogues, ν se rapporte au bord de l'écran, on a

$$\frac{\nu^2}{4} = \frac{AG}{\lambda},$$

et par suite, lorsqu'il s'agit des franges brillantes et sombres pour lesquelles (26) a lieu, on a

$$\frac{AG}{\lambda} = \frac{3}{8}, \quad \frac{7}{8}, \quad \frac{11}{8}, \quad \frac{15}{8}, \ldots, \quad \frac{3+4n}{8}.$$

Les physiciens qui ont l'occasion d'enseigner la théorie de la diffraction trouveront peut-être quelque avantage à l'énoncé qui vient d'être donné. La loi exprimée de cette manière montre clairement la différence qu'il y a entre les positions des franges hyperboliques assignées par les deux théories d'Young et de Fresnel ; d'ailleurs, elle donne une sorte de vie aux cent vingt déterminations expérimentales de ce dernier physicien et à ses formules.

Lorsque ν est un nombre un peu considérable, N devient insensible, et l'équation (14), qui, par suite des équations (23), se réduit à

$$(27) \quad h = 2 + M^2 + N^2 + 2(M - N)\sin\frac{\pi\nu^2}{2} - 2(M + N)\cos\frac{\pi\nu^2}{2},$$

fournit sensiblement

$$h = 2 + \frac{1}{\pi^2\nu^2} + \frac{2}{\pi\nu}\left(\sin\frac{\pi\nu^2}{2} - \cos\frac{\pi\nu^2}{2}\right).$$

On voit par là comment la différence des valeurs maxima et minima de h va toujours en décroissant à mesure que ν augmente, ou que la ligne AP s'éloigne de l'ombre géométrique, et comment l'intensité de la lumière tend vers une limite fixe égale à $\frac{1}{2}h$ ou à 1.

J'examine en second lieu ce qui arrive lorsque le point P est pris dans l'ombre géométrique de l'écran *fig.* 5. La

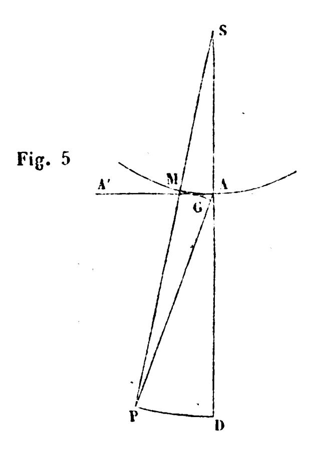


Fig. 5

condition des maxima et minima d'intensité nous a conduit à l'équation (25), qui n'est satisfaite par aucune valeur réelle et finie de ν, en sorte qu'il n'y a pas de franges de diffraction dans l'ombre de l'écran.

Lorsque ν est un peu considérable, N^2 devient insensible; M^2 peut être réduit à $\frac{1}{\pi^2 \nu^2}$, et h, qui est égal à $M^2 + N^2$ pour les points pris dans l'ombre géométrique, se réduit à $\frac{1}{\pi^2 \nu^2}$. Il suit de là que l'intensité de la lumière qui se propage dans l'ombre de l'écran est en raison inverse de ν^2. Cette loi peut aisément se reconnaître sur la Table même que Fresnel a calculée. En effet, pour $\nu = 2; 2,4; 3; 4; 5; 5,5$, cette Table donne pour h les valeurs :

0,0247; 0,0173; 0,0113; 0,0064; 0,0041; 0,0033;

La loi précédente donne, dans les mêmes conditions :

0,0247 ; 0,0171 ; 0,0109 ; 0,0617 ; 0,00397 ; 0,0031.

Les différences sont négligeables ; elles seraient plus faibles encore si l'on commençait la série des termes comparés par $v = 3$, ou par une valeur supérieure à celle-là.

Pour $v = 2$ et $v = 3$, la formule

$$h = \frac{1}{\pi^2 v^2}$$

donne 0,0253 ; 0,01125. Ces valeurs diffèrent très-peu de celles de Fresnel. On peut regarder comme suffisamment approchée la réduction de M à $\frac{1}{\pi v^2}$, et de N à zéro, lorsque v est plus grand que 2, et surtout plus grand que 3, dans le calcul de $\frac{h}{2}$ ou de l'intensité lumineuse.

Les équations (9) et (11) donnent généralement

$$\tang 2\pi\varphi = \frac{Q \sin\frac{\pi v^2}{2} - P \cos\frac{\pi v^2}{2}}{P \sin\frac{\pi v^2}{2} + Q \cos\frac{\pi v^2}{2}}.$$

Il faudra changer les signes de P et Q lorsqu'il s'agira des points pris dans l'ombre géométrique de l'écran. Dans ce cas, pour des valeurs un peu notables de v, on pourra se servir des équations (23), et on aura

$$\tang 2\pi\varphi = \frac{N \sin\frac{\pi v^2}{2} + M \cos\frac{\pi v^2}{2}}{- M \sin\frac{\pi v^2}{2} + N \cos\frac{\pi v^2}{2}}.$$

On aurait pu obtenir immédiatement cette expression en combinant les équations (9) et (18). Pour v plus grand que 2, on peut réduire N à zéro, et alors on a

$$\tang 2\pi\varphi = - \cot\frac{\pi v^2}{2},$$

On tire de là

$$\varphi = \frac{v^2}{4} \pm \frac{2k+1}{4}.$$

Or $\frac{v^2}{4}$ est égal à $\frac{AG}{\lambda}$; si l'on pose $r' = AG$, on aura donc

$$(28) \qquad \varphi = \frac{r'}{\lambda} \pm \frac{2k+1}{\lambda}.$$

Nous avons déjà posé $H = \frac{ap\lambda}{2(a+p)} h$, l'équation (2) donne donc, en ayant égard à (28) et en prenant $h = \frac{1}{\pi^2 v^2}$,

$$(29) \quad V = -\sqrt{\frac{ap\lambda}{2(a+p)}} \cdot \frac{1}{\pi v} \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{p+r'}{\lambda}\right).$$

Du point A comme centre, je décris un arc de cercle avec le rayon AP, qui est égal à $p + r'$, et que je désigne par ρ. En appelant s l'arc DP, compté à partir du point D ou de la limite de l'ombre géométrique, on a pour les mesures des angles PAD, APS, PSA les valeurs suivantes: $\frac{s}{\rho}$, $\frac{MG}{p}$, $\frac{z}{a}$; on a donc sensiblement $\frac{s}{\rho} = z\frac{a+p}{ap}$, par suite $V = \frac{s}{\rho}\sqrt{\frac{2ap}{(a+p)\lambda}}$. L'équation (29) devient ainsi

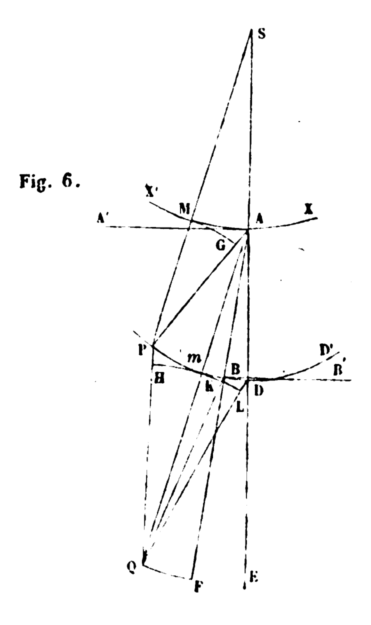
$$(30) \qquad V = -\frac{\rho}{s} \cdot \frac{\lambda}{2\pi} \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{l}{\lambda}\right).$$

Cette équation s'applique à tous les points de l'arc DP, qui sont un peu éloignés de la limite AD de l'ombre géométrique, pourvu que l'arc DP ne contienne pas un trop grand nombre de degrés. On en tire les conséquences que voici. La circonférence DP, dans les conditions que nous venons d'indiquer, jouit d'une propriété caractéristique des surfaces d'ondes telles qu'on les considère ordinairement, car tous les points y sont simultanément dans la même phase de vibration, comme si le point A était une source de lumière; mais, sur cette circonférence, l'amplitude des vibrations n'est pas la même en tous les points, elle y est en raison inverse de l'arc s qui sépare ces points de la limite de l'ombre; par suite l'intensité de la lumière y est en

raison inverse du carré de cet arc. Ces propriétés n'existeraient plus sur les parties de la circonférence PD que l'on obtiendrait en prolongeant cette circonférence hors de l'ombre géométrique à travers les franges ordinaires de diffraction. La lumière qui pénètre dans l'ombre géométrique de l'écran se propage donc par ondes, comme si le bord de l'écran était une source ordinaire de lumière, avec cette différence que sur la surface de ces ondes l'amplitude des vibrations n'est pas constante. On conçoit d'après cela qu'on puisse produire avec ces ondes dérivées des phénomènes de diffraction. Nous nous occuperons bientôt de ceux que l'on peut avoir en les recevant sur un écran convenable.

§ 3. — *Phénomènes de diffraction produits au moyen de deux écrans dont l'un pénètre dans l'ombre de l'autre.*

Je place devant le point lumineux S, *fig.* 6, les deux



écrans AA′, BB′, à bords rectilignes et parallèles ; je mène par ce point un plan perpendiculaire aux bords des écrans, et je coupe ainsi les bords en A et B, et les écrans suivant AA′, BB′. C'est dans ce plan sécant que je considère les phénomènes lumineux produits. L'ombre géométrique du premier écran a pour limite ADE, prolongement de SA ; le bord B du second écran est placé dans l'ombre géométrique du premier, et les directions indéfinies AA′, BB′ des deux écrans sont opposées. Dans les calculs et les expériences, je supposerai que le bord B pénètre dans l'ombre d'une quantité notable.

Je représente par XAX′ la position de la surface de l'onde relative au bord A du premier écran. Du point A je décris l'arc de cercle D′P, avec le rayon quelconque AB qui aboutit au bord B du second écran. Le prolongement de AB ou BF représentera la limite de l'ombre du second écran supposé éclairé par le point A. Q étant un point quelconque pris au delà de l'arc D′BP, je décris autour de ce point, comme centre, l'arc HmL, qui touche en m l'arc D′P, et coupe en H, K, L les lignes QP, QB, QD. Je supposerai en premier lieu que le point Q est hors de l'ombre du second écran. Cela posé, je fais :

$$(31)\quad \left\{\begin{array}{llll} SA = a, & MP = P, & AP = \rho, & PD = s, \\ DB = s', & \dfrac{AG}{\lambda} = \dfrac{V^2}{4}, & MA = z, & \\ mQ = q, & mP = \sigma, & PH = R, & \dfrac{R}{\lambda} = \dfrac{x^2}{4}, \\ \dfrac{DL}{\lambda} = \dfrac{y^2}{4}, & mD = \sigma'. & & \end{array}\right.$$

Nous avons vu que les points de BP sont simultanément dans la même phase, et que leurs vitesses de vibration sont en raison inverse des arcs qui les séparent du bord D de l'ombre géométrique du premier écran. Il suit de là que la vitesse de vibration que le point P doit à l'élément Q de

l'arc BP peut être représentée par

$$\frac{1}{s}\sin 2\pi\left(\frac{t}{T}-\frac{q+R}{\lambda}\right)d\sigma,$$

et que sa vitesse totale due à l'arc BH est égale à

$$U=\sum\frac{d\sigma}{s}\sin 2\pi\left(\frac{t}{T}-\frac{q+R}{\lambda}\right),$$

je pose

$$(32)\quad\left\{\begin{aligned}&\sum\frac{d\sigma}{s}\cos\frac{2\pi R}{\lambda}=\sqrt{A}\cos 2\pi\psi,\\&\sum\frac{d\sigma}{s}\sin\frac{2\pi R}{\lambda}=\sqrt{A}\sin 2\pi\psi,\end{aligned}\right.$$

et j'ai

$$(33)\quad U=\sqrt{A}\sin 2\pi\left(\frac{t}{T}-\frac{q}{\lambda}-\psi\right),$$

$$(34)\quad \tang\psi=\frac{\sum\frac{d\sigma}{s}\sin\frac{2\pi R}{\lambda}}{\sum\frac{d\sigma}{s}\cos\frac{2\pi R}{\lambda}},$$

A représente l'intensité de la lumière au point Q. Pour la connaître, il suffit de calculer les sommes $\sum\frac{d\sigma}{s}\cos\frac{2\pi R}{\lambda}$, $\sum\frac{d\sigma}{s}\sin\frac{2\pi R}{\lambda}$. Or on a

$$(35)\quad\left\{\begin{aligned}&R=\frac{\sigma^2(q+\rho)}{2q\rho}, &&\sigma^2=\frac{x^2\lambda q\rho}{2(q+\rho)},\\&DL=\frac{\sigma'^2(q+\rho)}{2q\rho}, &&\sigma'^2=\frac{y^2\lambda q\rho}{2(q+\rho)},\\&\frac{d\sigma}{s}=\frac{dx}{y+x}, &&s=(y+x)\sqrt{\frac{\lambda q\rho}{2(q+\rho)}};\end{aligned}\right.$$

on tire de là

$$\sum\frac{d\sigma}{s}\cos\frac{2\pi R}{\lambda}=\sum\frac{dx}{y+x}\cos\frac{\pi x^2}{2},$$

$$\sum\frac{d\sigma}{s}\sin\frac{2\pi R}{\lambda}=\sum\frac{dx}{y+x}\sin\frac{\pi x^2}{2},$$

les sommes s'étendent à tous les éléments de BmP; on peut donc écrire

$$\sum \frac{d\sigma}{s} \cos \frac{2\pi R}{\lambda} = \int_0^x \frac{\cos \frac{\pi x^2}{2} dx}{y - x} + \int_0^\infty \frac{\cos \frac{\pi x^2}{2} dx}{y + x},$$

$$\sum \frac{d\sigma}{s} \sin \frac{2\pi R}{\lambda} = \int_0^x \frac{\sin \frac{\pi x^2}{2} dx}{y - x} + \int_0^\infty \frac{\sin \frac{\pi x^2}{2} dx}{y + x},$$

ou bien

$$(36) \begin{cases} \sum \frac{d\sigma}{s} \cos \frac{2\pi R}{\lambda} = 2y \int_0^x \frac{\cos \frac{\pi x^2}{2} dx}{y^2 - x^2} + \int_x^\infty \frac{\cos \frac{\pi x^2}{2} dx}{y + x}, \\ \sum \frac{d\sigma}{s} \sin \frac{2\pi R}{\lambda} = 2y \int_0^x \frac{\sin \frac{\pi x^2}{2} dx}{y^2 - x^2} + \int_x^\infty \frac{\sin \frac{\pi x^2}{2} dx}{y + x}. \end{cases}$$

Dans ces formules, la limite x se rapporte au bord B de l'écran.

En intégrant par parties, et en faisant porter les intégrations sur les lignes trigonométriques, on a immédiatement

$$(37) \begin{cases} \int_x^\infty \frac{\cos \frac{\pi x^2}{2} dx}{y + x} = -m \sin \frac{\pi x^2}{2} + n \cos \frac{\pi x^2}{2}, \\ \int_x^\infty \frac{\sin \frac{\pi x^2}{2} dx}{y + x} = m \cos \frac{\pi x^2}{2} + n \sin \frac{\pi x^2}{2}. \end{cases}$$

Dans ces équations, m, n désignent des séries de la forme

$$(38) \begin{cases} m = x_1 - x_3 + x_5 - x_7 + \ldots, \\ n = x_2 - x_4 + x_6 - x_8 + \ldots, \end{cases}$$

les termes de ces séries se déduisant les uns des autres par la loi $x_n = -\frac{1}{\pi x} \frac{d\, x_{n-1}}{dx}$, et le premier terme étant égal

à $\frac{1}{\pi x(y+x)}$. Pour former ces séries, on aura donc

$$(39)\quad\begin{cases} x_1 = \dfrac{1}{\pi x(y+x)}, \\ x_2 = \dfrac{1}{\pi^2 x^2(y+x)}\left(\dfrac{1}{x}+\dfrac{1}{y+x}\right), \\ x_3 = \dfrac{1}{\pi^3 x^3(y+x)}\left(\dfrac{3}{x^2}+\dfrac{3}{x(y+x)}+\dfrac{2}{(y+x)^2}\right), \\ x_4 = \dfrac{1}{\pi^4 x^4(y+x)}\left(\dfrac{3.5}{x^3}+\dfrac{3.5}{x^2(y+x)}+\dfrac{1.2.3}{x(y+x)^2}+\dfrac{1.2.3}{(y+x)^3}\right). \end{cases}$$

Dans les formules (37), les séries m, n ne doivent pas être prolongées indéfiniment parce qu'elles seraient divergentes. En les arrêtant au terme x_n on commet, dans les équations (37), une erreur, qui est en valeur absolue plus petite que x_n. Les équations (37) ne sont donc pas exactes; mais, dans leur emploi, il est toujours facile de juger de la légitimité de l'approximation, puisqu'on peut calculer une limite supérieure de l'erreur. Lorsque x et y sont un peu notables, cette approximation peut être très-grande en ne prenant qu'un très-petit nombre de termes dans m et n. Les considérations qui ont été développées à propos des formules (22) s'appliquent encore ici.

On a identiquement

$$(40)\quad \frac{1}{y^2-x^2} = \frac{1}{y^2}+\frac{x^2}{y^4}+\frac{x^4}{y^6}+\ldots+\frac{x^{2n-2}}{y^{2n}}+\frac{x^{2n}}{y^{2n}(y^2-x^2)},$$

$\frac{x}{y}$ est ici plus petit que l'unité, d'après ce que nous avons supposé. La série du second membre peut donc être prolongée indéfiniment, car elle est convergente; mais on pourra conserver le reste $\frac{x^{2n}}{y^{2n}(y^2-x^2)}$, qui permettra de calculer une limite supérieure de l'erreur dans les approximations que nous aurons à faire, parce que nous aurons plus loin des séries divergentes qu'il faudra arrêter convenablement.

En intégrant par parties, et en faisant porter les intégrations sur les lignes trigonométriques, on abaissera successivement de deux unités l'exposant $2k$ dans les expressions

$$\int_0^x x^{2k}\cos\frac{\pi x^2}{2}\,dx,\qquad \int_0^x x^{2k}\sin\frac{\pi x^2}{2}\,dx\,;$$

on ramène ainsi la recherche de ces intégrales à celles de

$$\int_0^x \cos\frac{\pi x^2}{2}\,dx,\qquad \int_0^x \sin\frac{\pi x^2}{2}\,dx$$

qui ont pour valeurs, d'après les formules (22),

$$(41)\quad\left\{\begin{aligned} E &= \int_0^x \cos\frac{\pi x^2}{2}\,dx = \frac{1}{2} + M\sin\frac{\pi x^2}{2} - N\cos\frac{\pi x^2}{2},\\ F &= \int_0^x \sin\frac{\pi x^2}{2}\,dx = \frac{1}{2} - M\cos\frac{\pi x^2}{2} - N\sin\frac{\pi x^2}{2}. \end{aligned}\right.$$

M, N étant donnés par les formules (19) dans lesquelles on changera ν en x, on a

$$\begin{aligned}\int_0^x x^{2k}\cos\frac{\pi x^2}{2}\,dx = {}& \sin\frac{\pi x^2}{2}\left\{\frac{x^{2k-1}}{\pi} - \frac{2k-1.2k-3}{\pi^3}x^{2k-5} + \ldots\right\}\\ & + \cos\frac{\pi x^2}{2}\left\{\frac{2k-1}{\pi^2}x^{2k-3} - \frac{2k-1.2k-3.2k-5}{\pi^4}x^{2k-7} + \ldots\right\}\\ & \pm \frac{1.3\ldots 2k-1}{\pi^k}R.\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\int_0^x x^{2k}\sin\frac{\pi x^2}{2}\,dx = {}& -\cos\frac{\pi x^2}{2}\left\{\frac{x^{2k-1}}{\pi} - \frac{2k-1.2k-3}{\pi^3}x^{2k-5} + \ldots\right\}\\ & + \sin\frac{\pi x^2}{2}\left\{\frac{2k-1}{\pi^2}x^{2k-3} - \frac{2k-1.2k-3.2k-5}{\pi^4}x^{2k-7} + \ldots\right\}\\ & \pm \frac{1.3\ldots 2k-1}{\pi^k}R'.\end{aligned}$$

Lorsque k est pair on a

$$R = E,\quad R' = F.$$

Lorsque k est impair on a

$$R = F,\quad R' = E.$$

Au moyen de ces formules on a immédiatement :

$$(42)\quad\begin{cases} y\displaystyle\int_0^x \frac{\cos\frac{\pi x^2}{2}\,dx}{y^2-x^2} = m'\sin\frac{\pi x^2}{2} + n'\cos\frac{\pi x^2}{2} + e\mathrm{E} - f\mathrm{F} \\ y\displaystyle\int_0^x \frac{\sin\frac{\pi x^2}{2}\,dx}{y^2-x^2} = -m'\cos\frac{\pi x^2}{2} + n'\sin\frac{\pi x^2}{2} + e\mathrm{F} + f\mathrm{E}. \end{cases}$$

On a posé pour abréger

$$(43)\quad\begin{cases} m' = \frac{1}{y^3}\cdot\frac{x}{\pi} + \frac{1}{y^5}\frac{x^3}{\pi} + \frac{1}{y^7}\left(\frac{x^5}{\pi} - \frac{3.5.x}{\pi^3}\right) + \frac{1}{y^9}\left(\frac{x^7}{\pi} - \frac{7.5.x^3}{\pi^2}\right) + \ldots \\ n' = \frac{1}{y^5}\cdot\frac{3x}{\pi^2} + \frac{1}{y^5}\frac{5x^3}{\pi^2} + \frac{1}{y^9}\left(\frac{7x^5}{\pi^2} - \frac{7.5.3.x}{\pi^4}\right) + \ldots \\ e = \frac{1}{y} - \frac{1.3}{\pi^2 y^5} + \frac{3.5.7}{\pi^4 y^9} + \ldots \\ f = \frac{1}{\pi y^3} - \frac{1.3.5}{\pi^3 y^7} + \ldots \end{cases}$$

Des deux dernières formules, on tire

$$(44)\qquad f = -\frac{1}{\pi y}\frac{de}{dy},\qquad \frac{df}{dy} = \pi(ey-1),$$

et par suite on a les relations suivantes qui nous seront bientôt utiles,

$$(45)\quad\begin{cases} ede + fdf = \frac{1}{y}\,de,\quad de - df = -\pi dy\,[(e+f)y-1], \\ de + df = \pi dy\,[(e-f)y-1]. \end{cases}$$

Pour que les formules (43) ne contiennent pas de séries divergentes, il faudra ne pas étendre indéfiniment la série (40). Si on l'arrête au terme $\frac{x^{2n-n}}{y^{2n}}$, on devra compléter les équations (42) en ajoutant au second membre $\int_x^0 \frac{x^{2n}\cos\frac{\pi x^2}{2}\,dx}{y^{2n-1}(y^2-x^2)}$ ou $\int_0^x \frac{x^{2n}\sin\frac{\pi x^2}{2}\,dx}{y^{2n-1}(y^2-x^2)}$. Ces deux quantités

sont, en valeur absolue, plus petites que $\int_0 \frac{x^{2n}\,dx}{y^{2n-2}(y^2-x^2)}$.
On peut obtenir cette dernière intégrale, mais on peut se borner à remarquer qu'elle est plus petite que

$$\frac{1}{y^{2n-1}(y^2-x^2)}\int_0^x x^{2n}\,dx = \frac{1}{2n+1}\left(\frac{x}{y}\right)^{2n+1}\frac{1}{1-\frac{x^2}{y^2}}.$$

La quantité x qui entre dans le dernier membre est relative au bord B de l'écran, et par suite a sa plus grande valeur. Dans les expériences y peut être pris suffisamment grand pour que l'expression précédente ait une valeur insensible pour une valeur donnée de n; alors on pourra négliger dans (42) les compléments que nous venons d'indiquer, et borner les séries (43) aux termes dans lesquels l'exposant de y est au plus égal à $2n-1$.

Au moyen des équations (37), (42), les intégrales (36) deviennent :

$$(46)\quad \begin{cases} \sum \frac{d\sigma}{s}\cos\frac{2\pi R}{\lambda} = e - f + \alpha\sin\frac{\pi x^2}{2} + \beta\cos\frac{\pi x^2}{2}, \\ \sum \frac{d\sigma}{s}\sin\frac{2\pi R}{\lambda} = e + f - \alpha\cos\frac{\pi x^2}{2} + \beta\sin\frac{\pi x^2}{2}. \end{cases}$$

En posant

$$(47)\quad \begin{cases} \alpha = 2m' + 2eM + 2fN - m, \\ \beta = 2n' - 2eN + 2fM + n. \end{cases}$$

D'après les équations (32) on a pour l'intensité de la lumière au point Q :

$$(48)\quad \begin{cases} A = e^2 + f^2 + \alpha^2 + \beta^2 + 2[\alpha(e-f) + \beta(e+f)]\sin\frac{\pi x^2}{2} \\ \qquad - 2[\alpha(e+f) - \beta(e-f)]\cos\frac{\pi x^2}{2}. \end{cases}$$

Cette équation montre suffisamment qu'en dehors de l'ombre du second écran on a une suite de maxima et de minima de lumière, et elle explique facilement la production des franges que montre l'expérience. Examinons maintenant les propriétés caractéristiques de ces franges.

Les équations (31), (35) donnent

$$(49) \qquad s' = (y - x)\sqrt{\frac{\lambda q \rho}{2(q+\rho)}}.$$

Si la ligne AQ reste constante et que l'on fasse varier la position du point Q, sans changer celle de l'écran BB', y et x varieront seuls dans (49), et on tirera de cette équation $dy = dx$. Je considère dans (48) y comme fonction de x avec les conditions que je viens d'indiquer, et je pose

$$\frac{dA}{dx} = 0;$$

j'ai ainsi

$$(50) \quad 0 = e\frac{de}{dy} + f\frac{df}{dy} + \alpha\frac{d\alpha}{dx} + 6\frac{d6}{dx} + H\sin\frac{\pi x^2}{2} + G\cos\frac{\pi x^2}{2}.$$

On a posé pour plus de simplicité :

$$(51) \quad \left\{\begin{aligned} H &= eB + \pi\alpha - fC + (eC - \pi 6 + fB), \\ G &= eB + \pi\alpha - fC - (eC - \pi 6 + fB), \\ B &= \frac{d\alpha}{dx} + \pi 6\,(y - x), \quad C = \frac{d6}{dx} - \pi\alpha\,(y - x), \end{aligned}\right.$$

et on a eu égard aux équations (45).

En ordonnant les fonctions et en n'écrivant que les termes qui sont au plus du cinquième ordre, on a :

$$
(52)\left\{
\begin{aligned}
m' &= \frac{x}{\pi y^3} + \frac{x^3}{\pi y^5} + \frac{x^5}{\pi y^7} + \frac{x^7}{\pi y^9} + \ldots = \frac{x}{\pi y(y^2 - x^2)},\\
n' &= \frac{3x}{\pi^2 y^5} + \frac{5x^3}{\pi^2 y^7} + \frac{7x^5}{\pi^2 y^9} + \ldots = \frac{1}{\pi x} D_x \left(m' - \frac{x}{\pi y^3}\right)\\
&= -\frac{1}{\pi^2 y^3} + \frac{y^2 + x^2}{\pi^2 y (y^2 - x)^2},\\
c &= \frac{1}{y} - \frac{3}{\pi^2 y^5}\ldots, \quad f = \frac{1}{\pi y^3}\ldots, \quad M = \frac{1}{\pi x} - \frac{3}{\pi^3 x^5}\ldots,\\
N &= \frac{1}{\pi^2 x^3}\ldots, \quad m = \frac{1}{\pi x (y + x)}\ldots,\\
n &= \frac{1}{\pi^2 x^2 (y + x)}\left(\frac{1}{x} + \frac{1}{y + x}\right), \quad eM = \frac{1}{\pi x y},\\
eN &= \frac{1}{\pi^2 y x^3}, \quad fN = 0\ldots, \quad fM = \frac{1}{\pi^2 x y^3}\ldots,\\
\alpha &= \frac{2x}{\pi y (y^2 - x^2)} - \frac{1}{\pi x (y + x)} + \frac{2}{\pi y x} = \frac{1}{\pi x (y - x)}\ldots,\\
6 &= -\frac{2}{\pi^2 y^3} + \frac{2}{\pi^2 x y^3} - \frac{y}{\pi^2 x^3 (y^2 - x^2)}\\
&\quad + \frac{2}{\pi^2 x (y - x)(y^2 - x^2)}\ldots.
\end{aligned}
\right.
$$

On tire de là

$$
(53)\left\{
\begin{aligned}
&B = -\frac{2(y - x)}{\pi y^3}\ldots, \qquad C = -\frac{1}{x}\ldots,\\
&\text{et par suite}\\
&H = \frac{1}{y(y - x)} + \frac{2x}{y^4}\ldots, \qquad G = \frac{1}{y(y - x)} - \frac{2x}{y^4}\ldots.
\end{aligned}
\right.
$$

Si dans l'équation (50) on se borne à écrire les termes d'un degré inférieur au quatrième, on a

$$
\begin{aligned}
0 = -\frac{1}{y^3} &+ \left[\frac{1}{y(y - x)} + \frac{2x}{\pi y^4}\right] \sin \frac{\pi x^2}{2}\\
&+ \left[\frac{1}{y(y - x)} - \frac{2x}{\pi y^4}\right] \cos \frac{2}{\pi x^2}.
\end{aligned}
$$

Comme dans les expériences on peut prendre y suffisamment grand, on pourra réduire approximativement cette

équation à

$$o = \sin\frac{\pi x^2}{2} + \cos\frac{\pi x^2}{2},$$

ou à

(54) $$\tang\frac{\pi x^2}{2} = -1.$$

Les valeurs de x qui satisfont à cette équation sont contenues dans la série suivante :

(55) $$\frac{x^2}{4} = \frac{3}{8}, \frac{7}{8}, \frac{11}{8}, \frac{15}{8} \ldots$$

Les valeurs de x tirées de (54) coïncident avec les valeurs de ν tirées de l'équation (26) relative à la diffraction ordinaire, et on peut en tirer les mêmes conséquences.

Du point B comme centre avec le rayon BQ je décris l'arc QF, qui a son origine à la limite BF de l'ombre géométrique du second écran. Les trois angles QBF, BQA, BAQ ont respectivement pour mesures $\frac{QF}{BQ}$, $\frac{mK}{q}$, $\frac{mB}{\rho}$ et on a

$$\frac{QF}{BQ} = \frac{mK}{q} + \frac{mB}{\rho};$$

on en déduit sensiblement $QF = mB\,\frac{q+\rho}{\rho}$, à cause que les arcs QF, mB sont très-petits. On a d'ailleurs $x = mB\sqrt{\frac{2(q+\rho)}{q\rho\lambda}}$; on tire de là

(56) $$QF = x\sqrt{\frac{\lambda(q+\rho)}{2}\cdot\frac{q}{\rho}}.$$

Cette équation permet de calculer les positions des diverses franges brillantes et obscures, et par suite de vérifier la théorie par l'expérience. Cette vérification je la réserve pour plus tard, afin de la faire avec M. Lissajous qui a commencé avec moi l'étude expérimentale des franges dont il s'agit ici.

L'équation (56) montre que les franges s'écartent de l'ombre d'autant plus que le second écran est plus rapproché du premier. Sous ce rapport et sous d'autres points de vue, les phénomènes sont analogues à ceux de la diffraction produite par un seul bord. Cela se conçoit au reste à priori d'une manière générale, car la surface de l'onde D'DmP est en partie interceptée par l'écran BB'. La partie efficace qui reste, BP, doit produire sur le point Q, sinon exactement les effets qu'elle produirait dans le cas où elle serait constituée comme une onde ordinaire, au moins des effets analogues.

Lorsque le second écran est placé dans une direction opposée à celle qui vient d'être considérée, la partie efficace de l'onde prise au bord de l'écran n'est plus dans les mêmes conditions de simplicité que précédemment. Mais rien n'empêche de considérer l'onde AX dont l'effet sur le point Q reste le même, que l'on place le second écran, ou qu'on le supprime tout à fait. Il résulte de ces considérations que la théorie de Fresnel, fondée sur le principe d'Huygens, rend bien compte des phénomènes observés.

L'équation (48) devient, en n'écrivant dans les coefficients que les termes d'un degre inférieur au quatrième,

$$A = \frac{1}{y^2} + \frac{2}{\pi xy(y-x)}\left(\sin\frac{\pi x^2}{2} - \cos\frac{\pi x^2}{2}\right).$$

Cette équation fait voir pourquoi le nombre des franges visibles est limité, et pourquoi les franges apparaissent avec une grande netteté.

Considérons maintenant le cas où le point Q est dans l'ombre du second écran. Alors on a

$$\sum\frac{d\sigma}{s}\cos\frac{2\pi R}{\lambda} = \int_x^\infty \frac{\cos\frac{\pi x^2}{2}dx}{y+x},$$

$$\sum\frac{d\sigma}{s}\sin\frac{2\pi R}{\lambda} = \int_x^\infty \frac{\sin\frac{\pi x^2}{2}dx}{y+x}.$$

Au moyen des équations (32), (33), (34), (37), on a

$$A = m^2 + n^2,$$

$$\text{tang } 2\pi\psi = \frac{m \cos \frac{\pi x^2}{2} + n \sin \frac{\pi x^2}{2}}{-m \sin \frac{\pi x^2}{2} + n \cos \frac{\pi x^2}{2}},$$

$$U = \sqrt{m^2 + n^2} \sin 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{q}{\lambda} - \psi\right).$$

Lorsque le point Q est assez éloigné de la limite de l'ombre géométrique, et que y est une quantité notable, on peut négliger n et réduire m à sa partie principale $\frac{1}{\pi x (y + x)}$. Alors les équations précédentes donnent

$$\text{tang } 2\pi\psi = -\text{cotang} \frac{\pi x^2}{2} \text{ et } \psi = \frac{x^2}{4} \pm \frac{2k+1}{4}.$$

Je désigne par ρ' la distance BQ et j'ai

$$\rho' = q + \frac{x^2 \lambda}{4}.$$

D'ailleurs

$$y + x = \text{BD} \sqrt{\frac{2(q+\rho)}{q\rho\lambda}},$$

d'après cela on a

$$U = -\frac{1}{\pi . \text{BD}} \sqrt{\frac{q\rho\lambda}{2(q+\rho)}} \times \frac{1}{x} \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{\rho'}{\lambda}\right).$$

De l'équation

$$\frac{\text{QF}}{\text{BQ}} = \frac{m\text{K}}{q} + \frac{m\text{B}}{\rho},$$

on tire

$$\text{QF} = m\text{B} \frac{\rho'(q+\rho)}{q\rho};$$

ou bien

$$\text{QF} = \rho' x \sqrt{\frac{\lambda(q+\rho)}{2q\rho}},$$

par suite

$$U = -\frac{\lambda\rho'}{2\pi BD}\cdot\frac{1}{QF}\cos 2\pi\left(\frac{t}{T}-\frac{\rho'}{\lambda}\right).$$

Il résulte de là que sur une circonférence quelconque tracée autour de B comme centre dans l'ombre du second écran, les divers points sont simultanément dans la même phase de vibration et que leurs vitesses sont en raison inverse de l'arc QF qui sépare ces points de l'ombre géométrique. La lumière qui se propage dans l'ombre du second écran jouissant de propriétés analogues à celles qui ont été démontrées pour la lumière qui se propage dans l'ombre du premier écran, doit produire par un troisième écran des phénomènes analogues aux précédents, et ainsi de suite. Les ondes dérivées que nous venons d'examiner simplifient les phénomènes compliqués des écrans multiples.

Il est à peine nécessaire d'ajouter que l'équation (54) conduit à l'énoncé suivant, dans le cas de deux écrans dont l'un pénètre dans l'ombre de l'autre : La différence des chemins parcourus par deux rayons qui se croiseraient dans les parties les plus sombres ou les plus brillantes des franges en venant du bord de l'écran le plus rapproché de la source, l'un par voie directe, et l'autre par réflexion sur le bord de l'autre écran, est sensiblement égale à un nombre pair ou impair de demi-ondulations augmenté de $\frac{1}{8}$ d'ondulation.

MÉMOIRE SUR LA FABRICATION DU SODIUM ET DE L'ALUMINIUM ;

PAR M. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE.

Les expériences qui font le sujet de ce Mémoire ont été entreprises par l'ordre et aux frais de S. M. l'Empereur, dans l'usine de produits chimiques de Javel, où le directeur, M. de Sussex, avait bien voulu mettre à ma disposi-

tion un hangar fermé, sous lequel mes appareils ont été établis.

Le problème qui m'était posé, la fabrication économique de l'aluminium, soulève des difficultés d'un genre tout nouveau, et l'on comprendra sans peine que le petit nombre de pas que j'ai faits vers la solution ont coûté bien des essais infructueux et ont occasionné bien des dépenses improductives qui seront épargnées désormais à ceux qui voudront suivre cette voie. Je ne doute pas, en effet, aujourd'hui que l'aluminium ne devienne tôt ou tard un métal usuel. Depuis que j'en ai manié des quantités considérables, j'ai pu vérifier l'exactitude de toutes les assertions rapportées dans le premier Mémoire que j'ai publié sur ce sujet dans les *Annales de Chimie et de Physique*. Bien plus, son inaltérabilité et son innocuité parfaites ont pu être expérimentées, et l'aluminium a subi ces épreuves mieux encore que je ne pouvais le prévoir. Ainsi, on peut fondre ce métal dans le nitre, chauffer les deux matières au contact jusqu'au rouge vif, température à laquelle le sel est en pleine décomposition, et, au milieu de ce dégagement d'oxygène, l'aluminium ne s'altère pas; il peut être également fondu dans le soufre, dans le sulfure de potassium, sans s'attaquer sensiblement (1). Résistant parfaitement bien à l'action de l'acide nitrique, de l'acide sulfhydrique, et en cela supérieur même à l'argent, il se rapproche de l'étain quand on le met au contact de l'acide chlorhydrique et des chlorures. Mais son innocuité absolue en permettra l'emploi dans une foule de cas où l'étain présente des inconvénients à cause de la facilité extrême avec laquelle ce métal est dissous par les acides organiques. Du reste, on a peu étudié le degré de résistance qu'opposent à nos agents les plus communs les métaux que nous employons le plus fréquemment. Ainsi, lorsque l'on fait bouillir pendant quelques instants une so-

(1) L'or ne résiste pas à ces deux agents d'oxydation et de sulfuration.

lution de sel marin dans un creuset d'argent, on dissout de ce métal des quantités assez fortes pour que l'eau salée devienne alcaline et bleuisse fortement la teinture rouge de tournesol. Si l'on prend de l'étain laminé, du paillon d'étain, qu'on le fasse chauffer pendant quelques minutes dans une dissolution de sel marin acidulée avec de l'acide acétique, on pourra constater, en décantant la liqueur claire et en la traitant par l'hydrogène sulfuré, qu'il s'est dissous des quantités considérables d'étain. Ce sera l'effet constant d'un mélange de sel et de vinaigre sur les vases de cuisine. Mais l'étain n'ayant pas, il paraît, d'action notable sur l'économie, et la saveur de ses sels étant très-peu prononcée, quoique désagréable, la présence de l'étain dans nos aliments passe inaperçue.

Toutes les propriétés chimiques que j'ai attribuées à l'aluminium se trouvent en outre confirmées par les expériences que M. Wheatstone, à Londres, et M. Hulot, à Paris, ont tentées pour déterminer le rang électrique de ce métal.

J'ai pu étudier, sur des échantillons volumineux, les propriétés physiques de l'aluminium, et j'ai constaté qu'on pouvait le laminer comme l'argent ou l'étain, et le tirer aussi fin que l'argent et le cuivre; enfin, une propriété curieuse, qu'il manifeste avec d'autant plus d'intensité qu'il est plus pur, c'est une sonorité excessive qui fait qu'un lingot d'aluminium, suspendu à un fil et frappé d'un coup sec, produit le son d'une cloche de cristal. M. Lissajous, qui a constaté avec moi cette sonorité, en a profité pour construire en aluminium des diapasons qui vibrent très-bien. Beaucoup d'usages spéciaux lui sont, en outre, réservés à coup sûr, à cause de son excessive légèreté : et depuis que l'aluminium est dans le commerce, plusieurs essais d'application ont été déjà tentés avec succès. Pourtant ces qualités ne sont pas suffisantes pour faire préférer, dans la plupart des cas, l'aluminium aux métaux précieux à égalité de prix. La condi-

tion pour que ce métal devienne d'un emploi général est donc sa production à un prix notablement inférieur à celui de l'argent. Il est vrai qu'à cause de la différence de leurs densités, l'aluminium et l'argent ayant la même valeur, le premier serait, en réalité, quatre fois moins cher que le second, à volume égal; et à volume égal l'aluminium possède une rigidité plus grande que l'argent.

Le problème de la fabrication économique de l'aluminium me paraît de nature à être résolu, d'un jour à l'autre, par l'industrie d'une manière satisfaisante, parce que les matériaux avec lesquels on peut le produire, même avec les procédés actuels, sont tous à bas prix. Ainsi, théoriquement, pour obtenir 2 équivalents ou 28 kilogrammes d'aluminium, il faut :

	f	c
3 éq. de chlore, 108 kilos à 60 fr. les 100 kilos (1).	64	80
1 éq. d'alumine, 52 kilos à 30 fr. les 100 kilos (2)...	15	60
3 éq. carbonate de soude, 159 k. à 40 f. les 100 k. ..	63	60
2 éq. d'aluminium, 28 kilos....................	144	00

Ce qui porte à $4^{fr}15^{c}$ le prix des matières rigoureusement nécessaires à la production de 1 kilogramme d'aluminium.

Et cependant, il y a un an à peine, le sodium qui était peu connu des chimistes et se vendait 1000 francs le kilogramme, le chlorure d'aluminium, qui, avec le sodium, est un des produits intermédiaires de cette fabrication, et qui était une curiosité de laboratoire difficile à préparer, auraient produit de l'aluminium à 20000 francs le kilogramme au moins.

Mais l'histoire des progrès de l'industrie, surtout dans ces dernières années, démontre clairement que les pro-

(1) C'est le prix de revient du chlore à l'usine de Javel.

(2) C'est le prix auquel a été cotée à l'exposition de Portugal l'alumine extraite du kaolin au moyen de l'acide chlorhydrique, d'après les renseignements que je dois à l'obligeance de M. Pimentel de Olivera.

blèmes dont la solution dépend de l'économie dans la main-d'œuvre et de l'invention des appareils sont toujours résolus, pourvu que les matières premières soient communes et à bas prix. Je citerai comme exemples l'acide sulfurique, l'acide stéarique, et surtout le sulfure de carbone, qu'on obtient aujourd'hui à vil prix dans le commerce. J'espère qu'il en sera de même de l'aluminium dont les minerais, qui sont principalement l'argile et les kaolins, en contiennent près du quart de leur poids et sont incomparablement plus communs que le minerai de fer, et dont les agents actuels de production, l'acide chlorhydrique et le carbonate de soude, sont des produits industriels qui n'attendent que des emplois plus nombreux. Ces considérations, et surtout les encouragements d'un savant illustre, M. Dumas, dont les conseils et l'appui m'ont été d'un grand secours, m'avaient déjà engagé à reprendre ces questions et à les étudier en théoricien dans mon laboratoire, lorsqu'il m'a été donné de pouvoir réaliser mes essais, sur une plus grande échelle, dans l'usine de Javel.

Après quatre mois de travaux en grand, entrepris sans responsabilité de ma part, par conséquent avec la tranquillité et le repos d'esprit qui manquent souvent à l'industriel, sans la préoccupation des dépenses supportées par S. M. l'Empereur, dont la générosité m'avait laissé toute latitude, encouragé chaque jour par un homme de science distingué, M. le commandant Favé, officier d'ordonnance de l'Empereur et professeur à l'École Polytechnique, j'espère avoir fait avancer la question économique, et je vais dire de suite où je l'ai laissée à la date du 29 juin 1855, époque à laquelle mes opérations ont été interrompues.

Le sodium, fabriqué avec des cristaux de soude desséchés, par un excellent ouvrier, m'est revenu à 9^fr^25^c^ le kilogramme, en ne comprenant dans ce prix que les journées d'ouvrier, les matières premières, les bouteilles de fer et le combustible. Le compte a été établi sur deux journées de travail, pendant lesquelles l'opération a été

constamment surveillée par moi-même. J'ai fabriqué à Javel de 150 à 200 kilogrammes de sodium environ.

Le chlorure d'aluminium, préparé au moyen de l'alumine et du goudron calcinés, revenait à $2^{fr}\,50^{c}$ ou 3 francs le kilogramme. Il est vrai que l'alumine employée avait été fabriquée avec de l'alun ammoniacal à l'épreuve du prussiate, et revenait elle-même à $2^{fr}25^{c}$ le kilogramme environ, ce qui est un prix exorbitant. Je dois dire, en outre, que mes calculs portent sur les rendements les plus avantageux que m'aient fournis des appareils très-défectueux, dans lesquels la déperdition du chlorure d'aluminium se manifestait très-peu de temps après la mise au feu, et surtout sur des expériences faites dans des vases de grandeur moyenne. J'ai fabriqué de 500 à 600 kilogrammes de chlorure d'aluminium.

Quant à l'aluminium lui-même, le temps m'a manqué pour faire dans mon atelier des expériences régulières sur son prix de revient. Mais je dois dire qu'alors ce prix était considérable par rapport à la valeur du chlorure d'aluminium et du sodium, et à plus forte raison par rapport au prix des matières premières elles-mêmes. En effet, sans compter la main-d'œuvre d'une opération trop compliquée, je brûlais et détruisais dans mes creusets, par une disposition détestable de mes fourneaux et de mes appareils, les $\frac{3}{4}$ du sodium ou de l'aluminium réduit, de sorte que chaque kilogramme d'aluminium exigeait jusqu'à 10 kilogrammes de sodium pour sa préparation. La Compagnie à laquelle appartient l'usine de Javel ayant manifesté l'intention de reprendre le local dans lequel étaient installés mes appareils, j'ai dû cesser brusquement mes expériences, qui, en ce qui concerne la production du métal, étaient à peine commencées depuis une quinzaine de jours. Elles ont été continuées dans mon laboratoire à l'École Normale, et on trouvera un peu plus loin les résultats plus satisfaisants qui sont acquis aujourd'hui après un grand nombre d'épreuves.

I. — Fabrication du sodium.

Après la découverte de Davy, les expériences mémorables de MM. Gay-Lussac et Thenard ont rendu très-fréquent dans les laboratoires de chimie l'emploi du potassium comme réducteur. La méthode de production du métal alcalin qui leur est due n'a pas été étudiée sur une échelle plus grande que celle sur laquelle ont opéré les auteurs eux-mêmes, parce qu'on se procure difficilement des tubes de fer plus larges que les canons de fusil, et je suis persuadé, d'après mes propres expériences, qu'on en obtiendra plus tard d'excellents résultats. Je m'occupe en ce moment de disposer les appareils nécessaires pour produire le sodium en assez grande quantité à la fois, en décomposant la soude par le procédé de MM. Gay-Lussac et Thenard.

Le procédé de M. Brunner, dans lequel le carbonate de potasse, chimiquement mélangé avec du charbon, est décomposé par l'action d'une forte chaleur, est celui qui a été le plus pratiqué dans ces derniers temps, et cela probablement parce que la forme des bouteilles à mercure se prête à merveille à cette expérience, et permet de la réaliser de suite sur une échelle moyenne. Mais le potassium, ainsi obtenu, est moins beau que le potassium réduit par le fer, et exige une purification subséquente. C'est cependant ce procédé qui a été adopté par tous les chimistes, et qui, convenablement adapté à de grands appareils, va me servir pour la fabrication du sodium.

Aujourd'hui, je n'ai plus à démontrer l'avantage que présente aux chimistes et à l'industrie, si elle doit utiliser un métal alcalin, l'emploi du sodium de préférence au potassium. Depuis que j'ai été assez heureux pour pouvoir employer moi-même des quantités considérables de ce métal, et depuis son introduction à un prix assez bas dans le commerce des produits chimiques, je me suis convaincu que par son pouvoir réducteur il vaut le potassium, en agis-

sant toutefois sous un poids bien moindre (23 parties de sodium produisent le même résultat que 39 parties de potassium), et je vois que, même pour les recherches de chimie organique, on l'emploie aujourd'hui à peu près exclusivement.

Je renverrai le lecteur que ces détails intéressent à un Mémoire que j'ai publié dans ce Recueil (*Recherches sur les métaux et en particulier sur l'aluminium*, t. XLIII, pag. 22), et je me contenterai de donner ici une relation des expériences que j'ai faites pour produire le sodium sur une grande échelle, en suivant l'ordre naturel des opérations.

Pour obtenir du sodium, il faut chauffer à une haute température un mélange de carbonate de soude et de charbon, dans un vase de fer, et comme le métal est très-volatil, il faut le condenser dans un récipient d'une forme convenablement choisie. Je m'occuperai successivement de la composition des mélanges qui doivent être traités; de la nature des vases où se fait la réduction, de la forme des fourneaux dans lesquels on les chauffe et des appareils dans lesquels on condense le sodium; enfin, de la manière dont on doit le fondre, le couler et l'emmagasiner.

Composition des mélanges.

J'ai fait voir, dans le Mémoire cité plus haut, comment on compose ces mélanges, lorsqu'on n'opère que sur de petites quantités et dans le laboratoire. Dans le travail en grand, on simplifie leur confection et l'on facilite beaucoup leur traitement pour sodium en remplaçant le charbon de bois par la houille, de sorte que la composition qui m'a le mieux réussi est ainsi constituée :

Carbonate de soude.	30 kil.
Houille.	13
Craie.	5

Le carbonate de soude provient des cristaux de soude



fortement séchés et broyés assez finement. Tous les essais que j'ai tentés pour remplacer les cristaux de soude par le sel de soude m'ont toujours donné de mauvais résultats, ou ont fait naître pour les appareils des inconvénients graves. Je ne puis m'expliquer un pareil fait; mais il est constant, et je le déduis d'un grand nombre d'expériences. Pour qu'un mélange soit bon, il faut qu'il ne fonde pas à la température où se fait le sodium, à ce point de devenir liquide et de mettre obstacle au libre dégagement des gaz. Cependant, il doit pouvoir prendre l'état pâteux, de manière à venir se mouler constamment sur la paroi inférieure du vase de fer dans lequel on le chauffe. La chaleur latente considérable qu'exigent l'oxyde de carbone et le sodium pour se développer à l'état gazeux est une cause de refroidissement qui empêche l'altération du fer. Lorsqu'on introduit du sel de soude dans le mélange, celui-ci, quelle que soit sa composition, fond toujours; les gaz y déterminent une sorte d'ébullition, et les ouvriers disent que les appareils *crachent*. C'est là le caractère d'un très-mauvais mélange. La houille doit être sèche et à longue flamme. La houille de Charleroi est excellente : c'est elle que j'ai employée exclusivement. La houille agit ici comme réducteur, et en même temps elle fournit pendant la presque totalité de l'opération des gaz hydrogénés, et, à la fin, même du gaz hydrogène pur, qui contribuent à emporter rapidement la vapeur de sodium dans les récipients et à préserver le métal condensé contre l'action destructive de l'oxyde de carbone. C'est un service de ce genre que la houille rend dans la fabrication du zinc.

La craie dont j'ai fait usage est la craie de Meudon, séchée sur les parties supérieures et latérales du four à réverbère où j'ai fabriqué le sodium.

Ces trois matières doivent être pulvérisées et tamisées, mélangées à la main et tamisées de nouveau, de manière

à faire un mélange très-intime : le mélange, une fois fait, doit être utilisé le plus tôt possible, de manière qu'il ne puisse prendre de l'humidité.

On peut introduire ce mélange tel qu'il est dans les appareils où il doit fournir le sodium, ou bien on peut le calciner préalablement de manière à réduire considérablement son volume, et à permettre d'en introduire un poids plus considérable dans les vases. Je crois que toutes les fois qu'on pourra effectuer cette calcination avec économie, par exemple au moyen de la chaleur perdue d'un four, on gagnera à cette opération, qui, je dois le dire, n'est pas indispensable; cependant on jugera facilement le parti qu'on en peut tirer dans certaines occasions par l'exemple suivant.

Qu'on emplisse une bouteille à mercure de mélange non calciné, on en introduira un peu plus de 2 kilogrammes; qu'on mette dans une autre bouteille du mélange très-fortement calciné, à un point tel qu'il devienne pâteux et commence même à dégager du sodium : la diminution de volume du mélange étant considérable, on en pourra faire entrer jusqu'à $3^{k},600$, et ces deux bouteilles, chauffées au même feu pendant le même temps à peu près, donneront des quantités de sodium proportionnelles aux quantités de soude qu'on a employées. C'est en agissant ainsi que j'ai pu obtenir, sous la direction d'un excellent ouvrier qui faisait servir les bouteilles à quatre opérations à peu près, de très-beau sodium au prix si minime de $9^{fr}\ 25^{c}$ le kilogramme.

Dans la fabrication du sodium par les procédés continus, les mélanges pouvant être introduits rouges dans les appareils, cette calcination préalable sera une opération très-économique.

Appareils de réduction, de condensation du sodium et de chauffage.

M. Brunner a eu l'heureuse idée d'employer les bouteilles à mercure à la fabrication du potassium par sa méthode : ainsi l'appareil de réduction s'est trouvé entre les mains de tous les chimistes, et à un prix tellement bas qu'on a pu faire sans peine et partout du potassium. Les bouteilles à mercure sont également propres à la fabrication du sodium, et les quantités de sodium qu'on peut préparer avec ces appareils, la facilité avec laquelle on les chauffe, sont telles, qu'on aurait pu longtemps les faire servir à une fabrication industrielle, sans deux circonstances qui tendent à en élever le prix chaque jour. Depuis quelque temps on expédie en Australie et en Californie un grand nombre de bouteilles destinées aux chercheurs d'or; de plus, les quantités assez considérables qui ont été consommées dans ces derniers temps pour la préparation du sodium, en ont, à Paris, diminué le nombre, à tel point que, de 50 centimes ou 1 franc, le prix en a été porté rapidement à 2^{fr} 50^{c} ou 3 francs. Il a donc fallu songer à remplacer ces appareils et à leur substituer des tubes de plus grande dimension, qui ont d'ailleurs l'avantage de pouvoir servir à une fabrication continue. Je commencerai d'abord par donner la méthode de production dans les bouteilles à mercure qui peut être utilisée dans les laboratoires, et je décrirai ensuite les expériences qui permettent d'opérer la réduction du carbonate de soude dans des cylindres de fer de grande dimension.

1°. *Fabrication en bouteilles à mercure.* — L'appareil se compose du fourneau, de la bouteille à mercure qu'on y chauffe, de l'appareil pour la condensation du sodium.

La forme du fourneau est parfaitement connue : c'est une cuve parallélipipédique CC, dont les parois sont en bri-

ques réfractaires, dont la grille G doit être faite avec des barreaux de fer mobiles, et qui communique par sa partie supérieure avec une cheminée d'un bon tirage. Le canal F, qui relie le fourneau à la cheminée, doit être muni d'un registre R, fermant bien, et doit venir s'ouvrir à la partie supérieure de la cuve, à un point tel que le centre de l'ouverture se trouve sur l'axe de figure de la cuve : le tirage se répartit ainsi sur les divers points de la grille aussi également que possible. On charge le coke au moyen de deux ouvertures latérales placées en O au point de jonction du canal F avec la cuve C de chaque côté du fourneau. Il suffit pour cela de laisser libre une des briques du toit de la cuve : en l'ôtant et la replaçant successivement on ouvre et on ferme le fourneau. Il est bon également de ménager une ouverture à 10 centimètres au-dessus de la grille pour faire descendre le charbon au-dessous de la bouteille et de maintenir exactement plein de combustible l'espace compris entre la grille et la bouteille, pour empêcher le fer de brûler. En avant du fourneau se trouve une ouverture carrée P, garnie avec une plaque de fonte épaisse et percée d'un trou par lequel le tube T pourra faire saillie au dehors du fourneau.

La bouteille à mercure B est soutenue dans la cuve par deux briques réfractaires K, taillées à leur partie supérieure en forme de cylindre sur lequel repose et s'appuie solidement la bouteille. Ces briques doivent avoir 20 centimètres de hauteur, pour qu'il y ait entre la grille et la bouteille la distance convenable. La *fig.* 1, *Pl. III*, donne nettement les dimensions de ce fourneau dans un plan vertical. Dans le sens horizontal on doit ménager une largeur telle, qu'il y ait 12 centimètres de distance entre la bouteille et les parois de la cuve. Je ferai observer que ces dimensions doivent varier un peu avec l'énergie du tirage de la cheminée et la nature du combustible que l'on emploie. On peut

tenir le fourneau un peu plus étroit lorsque le tirage est très-fort et le coke très-dense.

Le tube T en fer, qui peut être pris sur un canon de fusil, est fixé à la bouteille à vis, ou autrement, pourvu que l'adhérence soit suffisante. On lui donne 7 à 8 centimètres environ de longueur, et il doit à peine faire une saillie de 8 à 10 millimètres en dehors du fourneau. Cette partie doit être rendue conique pour qu'on puisse la faire entrer facilement dans l'ouverture du récipient S.

Le récipient a la forme qu'indique la *fig.* 2; il est construit, à de légères différences près, comme l'indiquent MM. Donny et Maresca. J'ai tout fait pour donner à cet appareil toute la perfection qu'il comporte, et maintenant qu'une longue expérience m'en a appris tous les avantages, que je me suis appliqué à le rendre plus commode et plus maniable, je le retrouve à très-peu près identique à l'excellent instrument que ces auteurs ont décrit. Je dois dire pourtant que les très-légères différences que je vais indiquer sont rigoureusement indispensables à conserver pour que le récipient donne dans la fabrication du sodium les meilleurs résultats possibles; car ici l'on peut et l'on doit s'en servir tout autrement que s'il s'agissait d'y condenser du potassium.

On prend deux plaques de tôle de 2 à 3 millimètres d'épaisseur : on les coupe de manière à leur donner la forme indiquée par la *fig.* 2. L'une d'elles, A′, reste plate, sauf aux environs du point C, où l'on fait, en refoulant la tôle au marteau, un col demi-cylindrique de 25 millimètres de diamètre intérieur. Ce cylindre se raccorde avec la surface plane A′ au moyen d'une surface conique qu'on fait aussi courte que possible, de manière qu'en joignant les deux plaques on ait un cylindre terminé par un cône tronqué communiquant avec l'intervalle parallélipipédique qui existe entre les deux plaques. La *fig.* 3 représente cette disposition par une coupe suivant un plan passant par

l'axe commun du cône et du cylindre et perpendiculaire à la surface des plaques. Il faut qu'il existe un intervalle entre les deux plaques. Pour cela, on relève les bords de la plaque A, de manière à déterminer une saillie de 5 à 6 millimètres; on adoucit à la lime ces rebords et la surface de la plaque A', de manière qu'en les superposant, les parties de la tôle qui doivent être en contact se joignent bien et que l'espace compris entre les deux plaques soit bien fermé, excepté en D et D', où l'appareil est entièrement ouvert, comme l'indique la *fig.* 4 qui en montre la face postérieure.

La *fig.* 5 représente une autre disposition du récipient, dont je me sers lorsque je veux laisser le sodium s'y accumuler jusqu'à ce qu'il soit plein. L'espace resté ouvert en DD' est ici fermé par un rebord de la plaque A, excepté en O où ce rebord manque, et laisse une ouverture par laquelle s'échappent les gaz de la réaction.

La disposition la plus rationnelle de ces appareils, et que je ne ferai qu'indiquer ici, consisterait en un récipient ordinaire dont la partie inférieure I, *fig.* 6, au lieu d'être horizontale comme dans le récipient que je viens de décrire, serait au contraire inclinée de manière à permettre au sodium de s'écouler par une petite ouverture O' qu'on y ménagerait, tandis que les gaz s'échapperaient à la partie supérieure par une autre ouverture O, un peu plus large.

Les deux plaques du récipient sont maintenues en contact par deux fortes vis de pression convenablement placées VV, *fig.* 1.

Pour fabriquer le sodium, on commence par remplir entièrement les bouteilles avec le mélange, on y ajuste le tube T, et on introduit le tout dans le fourneau où on a disposé préalablement les deux supports KK, *fig.* 1, et que l'on a rempli de coke allumé, de manière à faire un lit de combustible bien tassé au-dessous de la bouteille; on charge de coke froid et on ouvre le registre. Les gaz qui se déga-

gent de la bouteille sont abondants, colorés en jaune, et, au bout d'une demi-heure, donnent une fumée blanche de carbonate de soude qui semblerait faire croire à la présence du sodium dans les gaz. Il ne faut pourtant pas encore adapter le récipient à la bouteille; mais il faut attendre jusqu'à ce qu'en introduisant une tige de fer froide dans le canon T, on voie s'y attacher du sodium qui brûle ensuite à l'air. Quand on a mis les récipients, et que, le tirage étant bon, le sodium se dégage vite, les récipients s'échauffent assez pour que le sodium condensé vienne couler à l'extrémité D; on le reçoit dans une bassine de fonte L, où l'on a mis quelques centimètres d'huile de schiste peu volatile. Quand au bout d'un certain temps le récipient s'engorge, on le remplace par un autre qu'on fait préalablement chauffer à 2 ou 300 degrés en le plaçant au-dessus du four. Si l'on emploie les récipients fermés, on attend qu'ils soient bien pleins de sodium, à ce point, par exemple, que le métal s'écoule en O, *fig.* 5, et, après les avoir enlevés, on les plonge dans une caisse de fonte pleine d'huile de schiste chauffée à 150 degrés. Le sodium coule au fond de la caisse, et à la fin de la journée on l'enlève avec une écumoire. Cette caisse et l'huile qu'elle contient sont bientôt échauffées et entretenues à une bonne température par les récipients qu'on y plonge à chaque instant. La caisse doit être munie de son couvercle, afin de la recouvrir dans le cas où l'huile de schiste prendrait feu. L'extinction est si subite que cette circonstance ne crée aucun danger. Il arrive aussi qu'au moment où on va plonger les récipients dans l'huile, ils se vident d'eux-mêmes par l'une de leurs ouvertures. Le sodium coule à l'air sans s'enflammer, et l'on n'a plus qu'à nettoyer le récipient avant de s'en servir de nouveau.

Quand la fabrication marche bien, on ne recueille que du sodium pur; les matières carburées qui accompagnent d'une manière si gênante la préparation du potassium ne se retrouvent pour ainsi dire plus dans cette opération. Cepen-

dant, avant d'employer de nouveau un récipient qui vient de servir, on l'ajuste sur un cadre de fonte convenablement établi au-dessus d'une cuvette contenant de l'huile de schiste sous une épaisseur de quelques centimètres. On gratte les plaques du récipient avec un ciseau à froid muni d'un long manche en bois; on les ajuste et on les maintient au contact avec deux vis de pression, et elles sont de nouveau prêtes à servir.

De temps en temps, on recueille la matière qui provient du grattage des plaques, on l'introduit dans une bouteille à mercure que l'on chauffe doucement d'abord, afin de recueillir l'huile de schiste qui distille et que l'on condense dans une autre bouteille à mercure refroidie. On pousse le feu, on ajuste les récipients et on mène l'opération comme une réduction ordinaire. Cette distillation est très-fructueuse et donne beaucoup de sodium.

Le sodium brut est parfaitement pur et se dissout dans l'alcool absolu sans résidu; on l'obtient souvent en masses de plus de 100 grammes. On le fond sous une petite couche d'huile de schiste, qu'on décante au moment où le métal est bien liquide. On le moule alors dans des lingotières, comme on le ferait pour du plomb ou du zinc. Il n'y a pas d'exemple que dans cette opération, que j'ai répétée souvent, que MM. Rousseau frères (1) exécutent tous les jours dans leur fabrique de produits chimiques, il y ait eu une seule fois inflammation du sodium. Il faut seulement se mettre loin de l'eau.

La réduction du carbonate de soude et la production du

(1) Depuis que j'ai entrepris ces expériences, MM. Rousseau frères ont bien voulu les appliquer sur une assez grande échelle dans leur fabrique de produits chimiques. Je leur dois des observations précieuses que la pratique leur a enseignées, et depuis ils ont perfectionné dans quelques détails importants la production du sodium; ils m'ont ainsi démontré de la manière la plus certaine la possibilité de donner à vil prix ce métal à l'industrie, le jour qu'elle le leur demandera en quantités un peu considérables.



sodium sont des opérations faciles, mais auxquelles on est si peu préparé par ce qu'on sait de la fabrication du potassium et ce qu'on en a dit dans les Traités de Chimie, qu'en général on ne réussit qu'après les avoir expérimentées pendant quelque temps. Quand on les manque, c'est toujours parce qu'on a pris un excès de précautions. La réduction doit être menée rapidement, de manière qu'une bouteille chargée de 2 kilogrammes de mélange doit être chauffée et vidée en 2 heures à peu près. Il ne faut pas prolonger l'opération au delà du moment où l'on voit baisser la flamme jaune qui sort des récipients. On brûlerait la bouteille à mercure en pure perte, et cependant on retrouve un résidu qui contient à peine autre chose que de la chaux et du charbon.

La température nécessaire à la réduction du carbonate de soude par le charbon n'est pas aussi élevée qu'on se l'est imaginé jusqu'ici. Nos bouteilles, d'après l'opinion d'un des hommes les plus experts en pareille matière, M. Rivot, qui a bien voulu assister à mes expériences, ne sont pas chauffées plus fortement que les cornues de la Vieille-Montagne placées à la partie moyenne du four à zinc, et pourtant nous portions dans nos fourneaux la température à un point plus élevé que dans la fabrique de MM. Rousseau frères, où une longue pratique de ces expériences, une excellente direction dans la fabrication, leur ont fait obtenir des résultats aussi excellents que possible. J'ai été même conduit, à la suite de ces observations, à essayer des bouteilles de fonte qui, je dois le dire, n'ont pas résisté à la première application de la chaleur, sans doute parce qu'elles n'étaient pas garanties contre l'action oxydante du foyer par un lut ou une enveloppe. En tout cas, on réussirait presque à coup sûr avec des bouteilles de fonte décarburées par la méthode que l'on emploie aujourd'hui à la fabrication de la fonte malléable. J'ajouterai encore que la température de réduction varie beaucoup avec la nature du carbonate de soude et la

composition du mélange, comme le prouvent un grand nombre d'essais infructueux tentés dans cette direction. Les bouteilles à mercure chauffées directement, sans enveloppe, doivent servir à trois ou quatre opérations quand elles sont confiées à un bon ouvrier. Du reste, le succès de cette fabrication dépend uniquement de l'habileté et de l'expérience de l'ouvrier, qui peut faire varier le prix de revient du sodium du simple au double par la manière dont il conduit son feu.

2°. *Fabrication continue du sodium en cylindres.*—On aurait pu croire facilement qu'en augmentant dans une égale proportion et dans toutes leurs parties les dimensions des appareils que je viens de décrire, on serait arrivé facilement à produire à la fois une plus grande quantité de sodium. Cette opinion, qui la première devait se présenter à mon esprit, a été la cause de bien des essais infructueux, dans le détail desquels je n'entrerai pas; mais je préviens à l'avance que rien ne serait plus nuisible au succès d'une opération comme celle que je vais décrire, que la négligence d'un détail de construction ou d'une prescription qui pourraient paraître insignifiants au premier abord, mais qui toujours, on peut en être persuadé, m'ont été imposés par un accident dans la fabrication. Ainsi l'on trouvera peut-être peu rationnel que j'aie conservé, pour des appareils de réduction cinq fois plus grands, les mêmes tubes de dégagement et les récipients de même dimension que pour l'opération en bouteilles à mercure. Mais je n'ai été amené à adopter ces dimensions restreintes qu'après avoir essayé inutilement l'emploi de tubes et de récipients de toutes dimensions, et il est heureux pour le succès de l'opération qu'il en soit ainsi, car il était très-pénible pour les ouvriers de manier, en face de la flamme du sodium, des appareils volumineux et lourds qui, par cela même, devenaient dangereux.

Le mélange de charbon et de carbonate de soude se fait

de la manière que j'ai décrite déjà ; je dirai encore qu'une forte calcination de ces matières a ici un avantage assez considérable, non-seulement parce qu'elle permet d'en introduire dans les appareils un plus grand poids à la fois, mais encore parce que, étant plus compactes, les mélanges ne peuvent pas être enlevés à l'état de poussière et chassés hors des tubes violemment chauffés où on va les introduire. On pourrait même les calciner au fur et à mesure du besoin, et s'en servir, pendant qu'ils sont encore rouges, pour remplir les tubes. Quand on se sert de mélanges non calcinés ou froids, on en fait des gargousses en gros papier ou en toile, de 8 centimètres de diamètre et de 35 centimètres de longueur.

Les tubes T, *fig.* 8, dont je me suis servi sont des tubes étirés et soudés, de la fabrique de M. Gandillot. Ils ont 120 centimètres de longueur et 14 centimètres de diamètre intérieur. Leur épaisseur est de 10 à 12 millimètres. Quand on les livre, ils sont fermés par un bout et ouverts par l'autre. La plaque de fer P qui ferme ces tubes a 2 centimètres environ d'épaisseur; on la perce à l'un de ses bords, et tout près de la paroi du cylindre, d'un trou (1), dans lequel on fait entrer, à vis ou autrement, un tube de fer L, long de 5 à 6 centimètres, de 15 à 20 millimètres de diamètre intérieur, et terminé en forme de cône pour recevoir un récipient, exactement comme je l'ai déjà décrit. L'ouverture béante du tube est fermée par un tampon de fer O, terminé par un crochet : c'est par cette ouverture qu'on introduira le mélange.

Ces tubes de fer ne peuvent pas, comme les bouteilles à mercure, être chauffés à feu nu; il faut les enduire d'un lut résistant, qu'on enveloppe lui-même d'un manchon en terre réfractaire de 1 centimètre d'épaisseur, de 22 centimè-

(1) Ce trou doit être percé de telle manière que la soudure se trouve plus tard à la partie supérieure du tube une fois posé dans le fourneau.

tres de diamètre intérieur et d'une longueur de 1^{m},20 égale à la longueur des tubes. On commence par enduire le tube d'un mélange d'argile grise et de terre à poêle, à parties égales, que l'on combine intimement au moyen de l'eau et par le pétrissage avec du sable de Fontainebleau en quantité considérable; on introduit le sable peu à peu dans la pâte, et on ne s'arrête que lorsque la matière perd toute plasticité; on peut encore y ajouter un peu de crottin de cheval. M. Balard m'a conseillé de maintenir le tout en enroulant autour de la pâte encore molle du fil de fer mince : ce qui doit produire un très-bon effet. On fait sécher le lut lentement; on introduit ensuite le tube de fer ainsi apprêté dans le manchon de terre réfractaire, et on emplit exactement l'espace compris entre le tube et le manchon avec de la brique réfractaire pulvérisée et fortement tassée. Enfin on met du lut sur la plaque de fer P de manière que le fer ne soit nulle part à nu dans la flamme.

Le four dont je me suis servi, et dont je ne recommande pas l'emploi sans modifications importantes, parce qu'il ne me semble pas réaliser toutes les conditions d'un chauffage facile et économique, est un four à réverbère, dont les *fig.* 7 et 8 peuvent donner une idée assez exacte. La grille et le foyer sont partagés en deux parties égales par un petit mur de briques réfractaires d'une hauteur de 40 à 50 centimètres, sur lequel repose la partie moyenne des cylindres de réduction; ce qui constitue deux foyers partiels, sur lesquels on jette le charbon par deux ouvertures latérales K. Ces ouvertures sont fermées par le combustible, qu'on entasse sur une tablette M, placée en avant. Elles sont à une hauteur telle, qu'on peut mettre sur la grille le charbon sous une épaisseur de 20 centimètres. Il y a donc entre le combustible et les cylindres une distance de 30 centimètres environ, qui est insuffisante pour que l'on puisse obtenir un bon effet avec de la houille seule. Le chauffage s'effectuait, en effet, avec un mélange, en parties à peu près

égales, de coke et de houille. Un autel A, dont la hauteur dépasse un peu le niveau supérieur des cylindres, donnait à la flamme de la verticalité, et la voûte très-surbaissée V la faisait circuler tout autour des cylindres. On aurait pu facilement, et sans augmenter la dépense en combustible, placer au-dessus des deux premiers un troisième cylindre qui aurait reçu autant de chaleur qu'il était nécessaire.

Le réverbère F recevait sur sa sole les mélanges à calciner renfermés dans des pots de fonte ou de terre, suivant la nature de ces mélanges, les creusets contenant l'aluminium imprégné de scories, etc. Lorsque le four marchait jour et nuit pour sodium, la température s'élevait sur la sole au rouge-cerise clair, et l'expérience me démontre qu'on aurait pu y placer de nouveaux cylindres à réduction, qui y auraient certainement été assez échauffés après la mise en feu complète (1).

Tout ce que j'ai dit de la fabrication du sodium dans les bouteilles à mercure s'applique à la fabrication en cylindres. La seule différence consiste dans le chargement et le déchargement, et je n'ai à ajouter que quelques précautions à prendre dans cette opération.

On introduit le mélange dans des gargousses de toile ou de papier; quand il n'a pas été calciné, on n'en peut chauffer à la fois que 9 à 10 kilogrammes, quantité qu'on pourrait

(1) La meilleure disposition qu'on pourrait essayer de donner au four serait celle du four à puddler, dont la figure est donnée dans l'atlas du *Traité de Chimie* de M. Dumas, *Pl. LXVI, fig.* 2. La sole devrait être rectangulaire, et la hauteur de la plate-forme de l'autel, au-dessus de la grille, devrait être diminuée. La sole elle-même devrait être plus élevée par rapport à l'autel, et recevrait des supports en briques réfractaires de diverses hauteurs sur lesquels reposeraient des cylindres. Ceux-ci seraient disposés en quinconce sur deux plans horizontaux parallèles, et la voûte très-surbaissée forcerait la flamme à lécher également tous les points de leur surface. Les parois verticales du four seraient percées convenablement pour laisser passer le fond des cylindres et les tubes de dégagement pour la vapeur de sodium. L'expérience seule permettra de dire le nombre de cylindres que l'on pourrait chauffer avec des foyers d'une surface donnée.

doubler au profit de l'opération si une forte calcination préalable augmentait la densité de ce mélange. On ferme avec le tampon O, qu'on a soin de laisser un peu mobile, de façon qu'il soit toujours facile à enlever; un peu de terre à poêle empêche toute fuite, quand il s'en déclare. La réduction, qui dure environ quatre heures, étant finie, on jette un peu d'eau sur le tampon O, et il se détache facilement. En regardant dans l'intérieur du cylindre, on retrouve les gargousses avec leur forme; seulement elles ont diminué de telle manière que leur diamètre n'est plus que de 2 ou 3 centimètres, et elles sont très-spongieuses. Ceci démontre que le mélange n'a pas fondu, mais que la matière diminuant toujours de poids, la carcasse de chaux et de charbon qui reste est presque entièrement dépouillée de carbonate de soude. On jette ces résidus sur la soude brute à lessiver pour utiliser les dernières portions d'alcali. Au moment où l'on ouvre le cylindre, on introduit dans le tube de dégagement L une tige de fer rouge clair qui l'empêche de s'encrasser, et on l'enlève lorsque le nouveau chargement est fini. Les gargousses sont introduites dans le cylindre au moyen d'une pelle demi-cylindrique, avec laquelle on les dépose à l'entrée, et on les pousse rapidement avec un refouloir en fer jusqu'au point où elles doivent rester. Dans cette opération, l'échauffement subit du mélange dégage de la poussière de soude, très-désagréable pour les ouvriers si le mélange n'a pas été calciné. On ferme le cylindre avec le tampon, et, lorsque la flamme du sodium apparaît, on ajuste les récipients, etc.

L'enveloppe des cylindres est assez épaisse pour que la distillation du sodium ne souffre en aucune manière des causes de refroidissement accidentel qu'éprouve le foyer. Ainsi, lorsqu'on charge le combustible, lorsqu'on ouvre la porte du réverbère, la chaleur diminue dans le foyer, le tirage cesse presque entièrement, et cependant l'opération ne doit pas souffrir de ces intermittences, pourvu que les

causes perturbatrices de l'allure normale du four ne soient pas prolongées. En définitive, quand on opère dans des cylindres, la production de sodium est plus facile, moins pénible pour les ouvriers et moins coûteuse sous le rapport de la main-d'œuvre et du combustible que quand on opère dans les bouteilles à mercure. Mon expérience, qui a duré une dizaine de jours, avec des interruptions dangereuses pour l'enveloppe des cylindres, après des essais compromettants pour l'appareil, a été brusquement arrêtée pour les raisons que j'ai données au commencement de ce Mémoire. Le four a été visité; il était intact. L'enveloppe des cylindres, en terre réfractaire, était fendillée, mais le lut était compacte et d'une résistance parfaite; cohérent, mais sans traces de fusion. Enfin les tubes de fer n'avaient rien perdu, ni à l'intérieur ni à l'extérieur, de sorte que leur durée paraissait devoir être presque illimitée. J'attribue ce succès aux soins particuliers que j'avais fait donner à la confection des enveloppes et à la perfection avec laquelle les soudures des tubes Gandillot avaient été forgées. Sur l'un des tubes seulement, et dans les parties les moins chauffées, une fissure très-courte, qui ne s'étendait pas à toute l'épaisseur, s'était déclarée et n'a pas été jugée dangereuse. Enfin, les cylindres réfractaires, que m'avait confectionnés M. Laudet, étaient évidemment de très-bonne qualité.

Je considère donc cette opération comme décisive par ces résultats, et si l'on modifie convenablement la forme du four pour permettre d'y chauffer un grand nombre de cylindres, je regarde le problème de la fabrication continue du sodium comme étant résolu par l'expérience que je viens de décrire.

II. — Fabrication du chlorure d'aluminium.

Le chlorure d'aluminium se prépare très-facilement par un procédé qu'ont indiqué MM. Gay-Lussac et Thenard dans les *Recherches physico-chimiques*, et qui a été expéri-

menté pour la première fois par OErstedt. Je n'ai à indiquer ici que les méthodes que j'ai employées pour obtenir en grande quantité ce produit et en extraire l'aluminium. Une opération préliminaire, qui devait précéder l'essai d'appareils de grande dimension, m'a fait connaître les circonstances qui accompagnent la formation du chlorure d'aluminium.

J'ai pris 5 kilogrammes d'alumine provenant d'un alun ammoniacal calciné fortement et bien exempt de fer, comme toute alumine destinée à la fabrication du chlorure. Je l'ai mélangée avec 40 pour 100 de son poids de charbon et un peu d'huile, pour en faire une pâte qui a été décomposée au rouge vif. La masse compacte découpée en morceaux a été introduite, avec la poussière qu'elle fournit, dans une cornue C, *fig.* 9, en grès, vernie et tubulée, de la capacité de 10 litres. La cornue, placée dans un fourneau convenablement construit, a été chauffée au rouge pendant qu'on la faisait traverser par un courant de chlore sec, partant d'une ou deux bombonnes et arrivant par la tubulure A. Dans les premiers moments, il s'échappe par le col D des quantités considérables d'eau provenant du charbon alumineux, qui est très-hygrométrique. Lorsque le chlorure d'aluminium arrive, on ajuste à la suite du col D un entonnoir en grès ou en porcelaine E, qu'on maintient adhérent au moyen d'un peu d'amiante d'abord, puis d'un lut formé de bourre de vache et de terre à poêle. A la suite de l'entonnoir vient une cloche à douille F qu'on unit de la même manière à l'entonnoir E. Le chlorure se condense dans cet appareil et y reste tout entier, quelle que soit la rapidité avec laquelle on fasse marcher le chlore; celui-ci sera, pendant les trois premiers quarts de l'opération, si bien absorbé par le charbon alumineux, que le gaz oxyde de carbone qui s'échappe ne décolorera pas le tournesol, et s'enflammera avec facilité. Cependant ce gaz fume toujours un peu, à cause d'une petite quantité de chlorure de

silicium provenant de l'attaque des parois de la cornue par le chlore et le charbon, ou de l'alumine elle-même, et peut-être d'un peu d'acide chlorocarbonique. Mais si l'opération marche bien, la fumée et l'odeur sont à peine sensibles. Quand la cloche F se remplit, on l'enlève pour extraire le chlorure d'aluminium cohérent et cristallisé qu'elle contient, et on la remplace de suite par une autre. La quantité totale de ce chlorure, que j'ai retirée en trois fois, a été de $10^{kil},150$, sans compter la substance perdue pendant la manipulation. Dans la cornue C, il restait 1 kilogramme à peu près d'un charbon mêlé encore à de l'alumine dans la proportion de 2 parties de charbon pour 1 d'alumine; ce qui fait en tout 330 grammes d'alumine non attaquée sur 5 kilogrammes. Le charbon contenait une grande quantité de chlorures alcalins, de chlorure double d'aluminium et de potassium, et de chlorure de calcium, qui le rendait déliquescent. On voit que, dans une opération de ce genre, toute l'alumine et tout le chlore sont à très-peu près utilisés. Le résidu a été lavé, mélangé avec une nouvelle quantité d'alumine et employé à un nouveau traitement. Une autre opération du même genre m'a donné près de 11 kilogrammes de chlorure d'aluminium. Pour répéter cette expérience sur une grande échelle, j'ai remplacé le mélange d'huile, de charbon et d'alumine par un mélange d'alumine et de goudron, la cornue tubulée par une cornue à gaz, et le récipient en verre par une petite chambre en briques, recouverte en faïence vernissée.

L'alumine que j'ai employée provenait de l'alun ammoniacal à l'épreuve du prussiate, coûtant 19^{fr} 50^{c} les 100 kilogrammes et rendant 11 pour 100 d'alumine. La calcination de l'alun s'effectuait dans le four à réverbère, contenant en même temps les cylindres à sodium, *fig.* 7. On mettait l'alun dans les grands pots cylindriques où l'on cuit les os pour en faire du noir animal. L'alun, une fois calciné au rouge vif, était pulvérisé et mélangé avec

du goudron de houille, auquel on ajoutait un peu de charbon de bois pulvérisé; mais cette addition est inutile quand on fait le mélange de goudron et d'alumine un peu liquide; ce qui est plus commode. La pâte bien battue est introduite dans les pots à noir animal, couverte avec soin et mise au four à réverbère. Après la cessation des fumées de goudron, qui portent très-vite la température de la voûte à un point très-élevé, on enlève les pots et, autant que possible, on emploie le charbon alumineux qu'on y trouve pendant qu'il est encore très-chaud. Ce charbon est dur, luisant, analogue à une pierre ponce, tant il est poreux et crevassé (1); il contient du soufre, de l'acide sulfurique, un peu de fer, de l'acide phosphorique en petite quantité, une proportion assez considérable de chaux provenant de l'alun, dans lequel il existe sans doute à l'état de sulfate de chaux; enfin de la potasse, qui entre toujours dans la composition du kaolin, et même des argiles avec lesquelles on fabrique l'alun. Cependant l'alun que j'ai employé était pur; mais les matières étrangères se concentrant dans l'alumine, qui ne représente que les $\frac{11}{100}$ du poids de l'alun qu'on calcine, sont en proportions très-notables dans le résidu.

Le courant de chlore était fourni par une batterie de huit bombonnes, contenant chacune 45 litres d'acide muriatique; on en chargeait quatre toutes les vingt-quatre heures, pendant que les quatre autres se refroidissaient. En réalité, le chlore ne venait jamais que de quatre bombonnes à la

(1) Ce charbon alumineux conduit l'électricité à merveille, et, quand on veut faire de l'aluminium par la pile, c'est le meilleur électrode qu'on puisse choisir, car il absorbe le chlore qui se rend au pôle positif et refait du chlorure d'aluminium qui revivifie le bain au fur et à mesure que l'aluminium se produit au pôle négatif. Il est de la plus grande importance que le charbon alumineux ne contienne ni soufre, ce qui exige une calcination forte et prolongée de l'alumine; ni fer, ce qui nécessite l'emploi d'un alun ammoniacal très-pur.

fois. Le gaz se rendait, au moyen de tuyaux de plomb refroidis par un courant d'eau, dans une bouteille de plomb contenant de l'acide sulfurique, et traversait une bombonne de chlorure de calcium avant de se rendre à la cornue à gaz.

Cette cornue à gaz, de 300 litres environ, avait été coupée à sa partie béante de manière à diminuer sa hauteur d'au moins 30 à 40 centimètres. Elle était placée verticalement dans une sorte de cheminée C, *fig.* 10, où pénétrait la flamme produite dans un foyer F, renversée par l'autel P, et circulant autour de la cornue au moyen d'un colimaçon K. A sa partie inférieure, la cornue était percée d'un couverture carrée X de 2 décimètres de côté, que l'on pouvait fermer par une brique maintenue au contact des bords de l'ouverture par une vis de pression V. Un tube de porcelaine, traversant les parois du fourneau et venant percer la cornue en O, portait le chlore jusqu'au centre de la couche de charbon alumineux. Ce tube de porcelaine était garanti contre l'action de la flamme par un creuset de terre percé à son fond et qu'il traversait. De plus, on avait empli ce creuset d'un mélange de terre et de sable. Le tube était luté à la cornue et au fourneau avec un mélange de terre à poêle et de bourre de vache. A sa partie supérieure, la cornue était fermée par une plaque Z en brique réfractaire, au centre de laquelle on avait fait une ouverture carrée W de 10 à 12 centimètres de côté; c'est par là qu'on versait le mélange de charbon et d'alumine au fur et à mesure qu'il disparaissait. Enfin une ouverture Y, placée à 30 centimètres au-dessous de la plaque Z, donnait issue aux vapeurs qu'un creuset de terre, à fond coupé et luté contre cette ouverture, conduisait dans la chambre de condensation L.

La chambre L était un parallélipipède rectangle, dont la base avait environ 1 mètre carré et dont la hauteur était de $1^{m},20$. Elle avait une paroi en briques commune avec le four : ce qui contribuait à la maintenir à une tempéra-

ture assez élevée. Toutes les autres parois doivent être très-peu épaisses, en briques à peine garnies de mortier, et la base doit reposer sur une voûte bien évidée. Le toit M est mobile et formé par une ou plusieurs plaques de faïence vernissée. L'intérieur de la chambre doit être également tapissé avec ces plaques, qu'on use les unes contre les autres pour éviter les fuites; on les assujettit avec du lut gras à l'argile. Une ouverture de 2 à 3 décimètres carrés, placée à la partie inférieure de la chambre, la met en communication avec des tuyaux mobiles en bois, garnis de plomb intérieurement, dans lesquels on trouve une certaine quantité de chlorure d'aluminium entraîné, et qui s'ouvrent au moyen d'une ouverture étroite, dans une cheminée à bon tirage. Il faut ménager dans ces tuyaux un registre qui permette d'interrompre plus ou moins complétement la communication de la cheminée d'appel avec l'appareil à chlorure d'aluminium.

Avant de faire fonctionner cet appareil, il faut avant tout en sécher avec le plus grand soin les diverses parties, surtout la chambre de condensation, dans laquelle on introduit des fourneaux pleins de charbons secs et bien enflammés jusqu'à ce que les parois cessent d'exhaler de l'humidité à l'extérieur et soient fortement échauffées à l'intérieur. On monte lentement la chaleur de la cornue en mettant dans le foyer des escarbilles et en n'ajoutant de la houille que peu à peu. La cornue est laissée ouverte en Z jusqu'à ce qu'on juge qu'elle est bien sèche, et on l'emplit de mélange de charbon et d'alumine ou charbon alumineux récemment calciné et presque rouge. On pose alors la plaque Z et l'on pousse le feu jusqu'à ce que la cornue soit partout au rouge sombre bien caractérisé. On fait enfin arriver le chlore, mais on ne bouche l'ouverture W et on ne laisse les gaz pénétrer dans la chambre de condensation que lorsque les fumées de chlorure d'aluminium paraissent très-abondantes à l'ouverture Z.

Lorsque l'opération marche bien, on trouve presque tout le chlorure d'aluminium attaché en une masse solide et bien dense contre la plaque M. J'en ai retiré une fois une plaque pesant près de 50 kilogrammes qui avait moins de 1 décimètre d'épaisseur; elle se composait d'une multitude de gros cristaux jaune-soufre, emboîtés les uns dans les autres et simulant des stalactites bien rapprochées et soudées dans la plus grande partie de leur hauteur.

Lorsque l'on jugeait le mélange épuisé sur une hauteur de 30 centimètres de la cornue, on débouchait l'ouverture X, on faisait tomber le charbon dépouillé d'alumine et on en remettait par l'ouverture Z. Le tassement s'effectuait tout seul, sans mouvements brusques. Les parois de la cornue s'attaqueraient très-vite si on négligeait de renouveler souvent le mélange autour du tube de porcelaine qui amène le chlore. Il faut également garnir les parois de la cornue à l'extérieur d'un rang de briques réfractaires aux points où elle reçoit l'action directe de la flamme du foyer.

Les diverses parties de cet appareil avaient été très-mal calculées dans mon atelier de Javel; car, en partant de l'expérience que j'ai décrite au commencement de cet article, on voit que pour une cornue à gaz contenant, comme la mienne, 200 kilogrammes de mélange, il aurait fallu une batterie de trente bombonnes au moins (1), fonctionnant toutes à la fois, pour donner 250 kilogrammes de chlorure d'aluminium environ, qui exigent pour leur formation à peu près 70 mètres cubes de chlore. Il est évident qu'alors la chambre de condensation aurait été insuffisante dans ses

(1) Les pertes en chlorure d'aluminium dues à la porosité de la cornue, les pertes en chlore dues à l'attaque des parois avec formation de chlorure de silicium sont, surtout dans un appareil où il n'y a pas de pression, proportionnelles au temps et non à la masse du chlore. Il faudrait rechercher quelle est la vitesse maximum qu'on pourrait donner au chlore sans qu'il s'en perdît par la cheminée et fixer d'après cette expérience le nombre des bombonnes de la batterie ou les dimensions de la cornue. C'est là un point capital.



dimensions. Pour des essais qui exigeraient une quantité de chlorure d'aluminium beaucoup moindre, il est clair que la cornue à gaz serait un appareil trop considérable; car il est important de ne pas préparer plus de chlorure d'aluminium qu'on n'en peut consommer en un ou deux jours. Ce produit se conserve mal, et j'ai toujours obtenu un grand bénéfice en l'employant à la fabrication de l'aluminium au moment où il sortait de la chambre de condensation.

Quand la fabrication du chlorure d'aluminium marche bien, il ne doit s'exhaler de la chambre aucune vapeur blanche; l'odeur du gaz oxyde de carbone est toujours très-piquante à cause de la formation du chlorure de sicilium, qu'on ne peut éviter, et peut-être d'un peu d'acide chlorocarbonique, lorsque la chaleur est insuffisante. J'estime qu'une cornue à gaz convenablement conduite pourrait servir au moins deux mois, comme la mienne, ou trois mois au plus; il faudrait construire la partie verticale du fourneau de manière à permettre de remplacer facilement ces appareils sans grands frais; on ménage aussi sur le parcours de la flamme un grand nombre d'ouvertures, fermées avec des briques que l'on déplace momentanément pour visiter la cornue; toute fuite est signalée par une coloration bleue de la flamme qui caractérise la présence du chlorure d'aluminium. On pourrait boucher les fissures, si elles étaient peu considérables, avec un mélange de silicate de soude et d'amiante.

III. — Fabrication de l'aluminium.

L'aluminium que j'ai fabriqué à Javel provenait d'appareils très-défectueux, qui n'étaient que la reproduction, sur une grande échelle, de mes procédés de laboratoire fondés sur la méthode mémorable de M. Wöhler. J'en donnerai cependant la description, parce que, utilisés avec intelligence, ils donnent encore, dans l'usine de MM. Rousseau frères, des résultats assez avantageux, et que la connaissance de ces essais n'est pas inutile aux per-

fectionnements que peut recevoir l'industrie d'un métal nouveau, si elle doit se fonder.

Le chlorure d'aluminium brut, introduit dans un cylindre A, *fig.* 11, et chauffé par un petit foyer F, distille facilement et passe, au moyen du tube Y, dans un cylindre B contenant 60 à 80 kilogrammes de pointes de fer et chauffé au rouge sombre par un petit foyer G. Sur le fer restent : le perchlorure de fer, aussi volatil que le chlorure d'aluminium, mais qui se transforme en protochlorure de fer fixe relativement ; l'acide chlorhydrique provenant de l'action de l'humidité atmosphérique sur le chlorure d'aluminium ; enfin le chlorure de soufre qui reste à l'état de protochlorure et sulfure de fer. Le cylindre B est suivi d'un tube très-large C, où s'arrêtent les lamelles minces de protochlorure de fer, qu'entraînent les vapeurs. Enfin, celles-ci arrivent dans un cylindre D de fonte, dans lequel sont placées trois nacelles N également en fonte, et recevant chacune 500 grammes de sodium. Le tube C est maintenu à une température de 200 à 300 degrés, suffisante pour empêcher la condensation du chlorure d'aluminium, à laquelle cependant le protochlorure de fer n'a pas de tension sensible. Quant au tube D, on l'échauffe de manière qu'il soit à peine au rouge sombre dans sa partie inférieure, la réaction qui va se produire entre le sodium et le chlorure d'aluminium étant assez vive pour que souvent on soit obligé d'enlever tout combustible. Lorsque le chlorure d'aluminium arrive au contact du sodium, il se forme du sel marin et de l'aluminium. Bientôt le sel marin se combine avec l'excès de chlorure, et l'on obtient un chlorure double, assez volatil pour aller se condenser sur le sodium de la nacelle voisine, où il se décompose de nouveau pour reconstituer de l'aluminium et du sel marin aux dépens du sodium. On s'aperçoit aisément que la réaction, qui ne commence dans une nacelle qu'après avoir été épuisée dans celle qui la précède, est terminée dans tout le cylindre, lorsque, en ouvrant le couvercle W, on voit le sodium de la dernière nacelle entièrement transformé en une matière

mamelonnée noire et baignant dans un liquide incolore, qui est le chlorure double d'aluminium et de sodium. On enlève alors les nacelles, que l'on remplace immédiatement par d'autres, et on les laisse refroidir en les couvrant d'une nacelle vide.

On retire le contenu de chaque nacelle, que l'on introduit dans des pots de fonte ou dans des creusets de terre chauffés dans le réverbère du four à sodium, jusqu'à ce que la fusion de la matière soit complète et que le chlorure double commence à se volatiliser. La plupart du temps, la réaction entre le chlorure d'aluminium et le sodium ne s'achève pas dans le cylindre, le sodium étant protégé, à une certaine épaisseur, par le sel marin formé à ses dépens. Mais le chlorure double d'aluminium et de sodium, qu'on trouve à la partie supérieure des nacelles, suffit toujours pour que le sodium soit entièrement absorbé dans les pots ou creusets, et que l'aluminium reste, en définitive, au contact d'un grand excès de son chlorure; ce qui est indispensable pour le succès de la fabrication.

Lorsque les pots ou les creusets sont froids, on extrait de leur partie supérieure une couche de sel marin à peu près pur, qu'on met de côté, et à la partie inférieure, des globules de métal plus ou moins pur, qu'on sépare par un lavage à l'eau; mais malheureusement cette eau, dissolvant le chlorure d'aluminium du fondant, exerce sur le métal une action destructive très-rapide, et l'on ne sauve de cette opération que les globules plus gros que la tête d'une épingle. On les réunit, on les sèche, on les met dans un creuset de terre que l'on chauffe au rouge, et on les écrase, lorsqu'ils commencent à fondre, avec une baguette de terre. Tout alors se réunit en un seul culot, que l'on coule dans une lingotière.

Il faut avoir un soin extrême d'enlever du sodium tous les morceaux de charbon sodique dont il est accompagné lorsque sa préparation a été mal conduite et sa purification incomplète, sans quoi il se forme des quantités consi-

dérables de cyanates ou de cyanures métalliques qui, au contact de l'eau, dégagent de l'ammoniaque abondamment et détruisent encore de l'aluminium. Il faudrait bien se garder aussi de vouloir fondre ou réunir de l'aluminium contenant un excès de sodium; il prendrait feu partiellement et la combustion ne cesserait que lorsque tout le sodium serait complétement brûlé. Il vaudrait mieux le refondre en présence d'un peu de chlorure double d'aluminium et de sodium.

Tel est le détestable procédé au moyen duquel ont été fabriqués les lingots d'aluminium qui ont été mis à l'Exposition. Pour comble de malheur, pressé par le temps et ignorant l'action du cuivre sur l'aluminium, j'avais, dans presque toutes mes expériences, employé des cylindres à réaction et des nacelles en cuivre, de sorte que l'aluminium que j'en retirais contenait des quantités notables de ce métal et constituait un véritable alliage. Aussi, il avait perdu presque toute sa ductilité et sa malléabilité, il avait une teinte grise désagréable, et enfin, au bout d'un ou deux mois, il se ternissait en se recouvrant d'une couche d'oxyde ou de sulfure noir de cuivre, qu'on ne pouvait enlever qu'en les trempant dans l'acide nitrique (1). Mais, chose singulière, un lingot d'argent vierge qui avait été mis à côté du lingot d'aluminium, afin que le public pût constater facilement la différence de couleur et de poids des deux métaux, noircissait encore plus vite que l'aluminium impur. Un seul des barreaux, qui ne contenait pas de cuivre, est resté sans altération depuis le jour de sa fabrication jusqu'aujourd'hui.

C'est de l'aluminium cuivreux que j'ai remis à M. Regnault, qui m'en avait demandé pour en prendre la chaleur spécifique. Je l'avais averti, à cette époque, du nombre et de la nature des impuretés qu'il devait y rencontrer, et l'analyse

(1) Je n'ai pas encore de bon procédé pour purifier l'aluminium : ce qui me réussit le mieux, c'est la liquation et l'oxydation des métaux étrangers à la moufle. M. Peligot m'a montré des boutons d'aluminium qu'il avait passés à la coupelle avec du plomb et qui étaient très-malléables.



de M. Salvétat, qui est citée dans le Mémoire de M. Regnault (voir le dernier cahier des *Annales*), au paragraphe relatif à l'aluminium, s'accorde avec la composition moyenne des échantillons que je produisais et que j'ai analysés à cette époque. C'était à regret que je donnais une matière aussi impure pour la voir servir à des déterminations d'une grande précision. Les instances de M. Regnault, qui ne pouvait attendre que je lui en fisse préparer d'autre dans mon laboratoire, m'ont seules déterminé.

C'est encore cet aluminium cuivreux que M. Hulot a appelé *aluminium dur* dans une Note sur les propriétés physiques de ce métal qu'il a adressée à l'Académie des Sciences. M. Hulot a remarqué que cet alliage, qui est cristallisé après avoir été comprimé sous le balancier entre des viroles, peut perdre sa structure, à laquelle il doit son aigreur, et devenir très-malléable. Il possède alors une telle rigidité, qu'il s'est imprimé dans les rouleaux d'un laminoir d'acier. Bien plus, l'aluminium dur devient tout à fait inaltérable quand il perd sa porosité.

Après ces expériences, et au moment où je voulais abandonner ces procédés transitoires, je fus obligé de quitter mon atelier de Javel, pour revenir à mon laboratoire de l'École Normale, où j'ai continué jusqu'à ce jour mes études avec les matériaux et les fonds que S. M. l'Empereur avait bien voulu laisser à ma disposition.

Il y a quelque temps, il a paru dans le commerce des quantités considérables d'un minéral venant du Groënland, et appelé *cryolite*, qui jusqu'ici avait été excessivement rare, et que l'on peut considérer comme un excellent minerai d'aluminium. M. le Dr Percy (1) a présenté, à l'Ins-

(1) Je ne connaissais pas les expériences du Dr Percy qu'on trouvera dans les *Bulletins de l'Institution Royale*, quand j'ai publié dernièrement, sans les citer, une Note sur ce sujet dans les *Comptes rendus*. Pendant que ce Mémoire s'imprimait, j'ai vu à Londres les échantillons nom-

titution royale de la Grande-Bretagne, dans la séance du 30 mars 1855, un échantillon d'aluminium qu'il avait réduit de la cryolite avec le sodium. Depuis, M. H. Rose a publié des détails sur le mode d'opération le plus convenable pour réussir dans cette opération. On les trouvera extraits dans l'un des derniers cahiers des *Annales de Chimie et de Physique*. J'ai répété et confirmé toutes les expériences de M. Percy et de M. Rose sur des échantillons de cryolite, que j'ai dus à l'obligeance de M. H. Rose et de M. Hofmann, de Londres. J'ai, de plus, réduit de la cryolite par la pile, en la mélangeant avec du sel marin, et je crois que ce sera une excellente substance à employer pour revêtir d'aluminium tous les métaux, le cuivre en particulier.

La cryolite est un fluorure double d'aluminium et de sodium, qu'on peut reproduire artificiellement ou imiter en mêlant de l'acide fluorhydrique en excès avec de l'alumine pure et calcinée et du carbonate de soude en quantités telles, que le sodium et l'aluminium s'y trouvent dans les proportions où ils existent dans la cryolite. En desséchant et fondant le mélange, on a une matière limpide et homogène qui présente tous les caractères extérieurs de la cryolite fondue. Je n'en ai pas encore fait l'analyse, mais le poids de la substance ainsi produite est tel, qu'on doit supposer que l'alumine et la soude ont perdu tout leur oxygène pour se transformer en fluorure. Cette cryolite, comme la cryolite naturelle, donne de l'aluminium lors-

---

breux d'aluminium et surtout de ses alliages avec la plupart des métaux que M. Percy étudie depuis longtemps et dont il a fait voir les propriétés curieuses à l'Institution Royale. L'aluminium et les alliages sont extraits directement par lui de la cryolite au moyen du sodium et du métal qu'il veut faire entrer en combinaison avec l'aluminium. Le Dr Percy a fait voir en particulier un alliage, obtenu avec 95 de cuivre et 5 d'aluminium, dont la couleur est entièrement semblable à la couleur d'or, et qui l'imite beaucoup mieux que tout autre alliage de cuivre.

qu'on la réduit par le sodium; elle en donne encore sous l'influence d'un courant électrique, ce que ne fait pas un mélange d'alumine et de fluorure de sodium fondus ensemble. Quand on fait cette expérience, on s'aperçoit que l'alumine se dissout dans le fluorure, mais en petite quantité, et reste à l'état d'alumine, car un courant électrique qui traverse la substance bien fondue, donne du sodium et du fluor. Cette expérience, qui réussit très-bien lorsqu'on emploie un mélange de fluorure de sodium et de fluorure de potassium, prouve encore que l'alumine n'est, à la température rouge, décomposée ni par le sodium ni par le potassium.

Quand on chauffe du chlorure d'aluminium avec du fluorure de potassium en excès, on obtient un liquide limpide, d'une fluidité remarquable, et qui, sous ce rapport, ressemble à la cryolite. Quand, après le refroidissement, on reprend par l'eau, on dissout du chlorure et du fluorure de potassium, mais la liqueur ne contient pas traces d'une combinaison soluble de l'aluminium. Le résidu est évidemment ou de la cryolite potassique, ou une matière analogue, que j'étudie en ce moment.

Il en est de même quand on remplace le fluorure de potassium par le fluorure de sodium; seulement, le fluorure de sodium est si peu soluble, qu'on a grand peine à en débarrasser, par le lavage, le fluorure double de sodium et d'aluminium.

Enfin on obtient quelque chose d'analogue quand on fond ensemble du chlorure double d'aluminium et de sodium et du fluorure de calcium. En reprenant par l'eau, on dissout des quantités considérables de chlorure de calcium et très-petites de chlorure d'aluminium, si l'on n'en a pas mis un excès; ce qu'il faut faire néanmoins pour avoir un résultat net. Le résidu insoluble que j'analyse actuellement, et les matières analogues qui contiennent du potassium et du sodium, seront examinés plus tard, dans un Mémoire

que je prépare sur les sels haloïdes, le fluorure d'aluminium et les composés correspondants du fer et du chrome.

La cryolite peut être représentée par la formule du fluorhydrate de fluorure de sodium Fl H, Fl Na, dans laquelle l'hydrogène est remplacé par deux tiers d'équivalent d'alumine Al $\frac{2}{3} = 9,33$.

Je n'ai jamais fait d'expériences sur une grande échelle pour étudier la réduction de la cryolite par le sodium. M. H. Rose a publié, à ce sujet, un article qui a été reproduit dans les *Annales de Chimie et de Physique*, et dans lequel la question est parfaitement traitée. J'y renverrai les lecteurs qu'elle intéresse. J'ai vérifié toutes les observations de M. Rose, et je suis bien d'accord avec lui sur tout ce qui concerne le rendement de la cryolite, soit naturelle, soit artificielle, que j'ai toujours trouvé très-faible, surtout pour la dernière de ces substances. Mais j'ajouterai que les lueurs brillantes qu'on observe dans le bain ou scorie saline qui surnage l'aluminium, sont dues à un gaz dont la présence est démontrée par le soulèvement des croûtes salines qui couvrent la matière au moment où elle se solidifie : ces gaz viennent brûler à la surface, en exhalant une odeur de phosphore très-forte. Il existe, en effet, du phosphore, ou plutôt de l'acide phosphorique dans la cryolite, comme on peut le voir en traitant une dissolution de ce minéral dans l'acide sulfurique, par le réactif de M. H. Rose, le molybdate d'ammoniaque. Ces gaz combustibles ont été même souvent observés pendant la fusion du fluorure de potassium pur dans un creuset de platine; ce qui doit faire croire que le fluor est indispensable pour déterminer leur production.

Voici comment on peut opérer pour réduire la cryolite : On la pulvérise et on la mélange avec la moitié de son poids de sel marin; on met cette poudre dans un creuset de porcelaine par couches, en alternant avec des plaques de sodium jusqu'à ce que le creuset soit plein à peu près.

La dernière couche doit être composée de cryolite pure qu'on recouvre avec du sel marin. On chauffe rapidement jusqu'à fusion parfaite et on laisse refroidir. Je me suis trouvé bien d'agiter la matière avec une baguette de terre cuite ou un tuyau de pipe. En cassant le creuset, on trouve le plus souvent l'aluminium réuni en gros globules faciles à séparer. Il contient toujours alors du silicium; ce qui augmente encore la teinte bleuâtre du métal et s'oppose à son blanchiment par l'acide nitrique, à cause de l'insolubilité du silicium dans l'acide nitrique.

M. H. Rose opère dans un creuset de fer et obtient souvent de l'aluminium pur, auquel il a trouvé les propriétés que j'ai assignées à ce métal; mais souvent aussi le métal est très-ferrugineux.

La cryolite, étant un fluorure double d'aluminium et de sodium, est décomposée par le sodium qui remplace en totalité ou en partie le métal terreux, en donnant naissance à du fluorure de sodium

La facilité avec laquelle l'aluminium se réunit dans les fluorures tient sans doute à la propriété que possèdent ceux-ci de dissoudre l'alumine que l'humidité adhérente au chlorure d'aluminium dépose à la surface des globules, au moment de leur formation, et que le sodium est impuissant à réduire. Cette pensée m'a engagé à reprendre dans mon laboratoire, avec les matériaux que je devais à la générosité de S. M. l'Empereur, la question de la réduction du chlorure d'aluminium par le sodium. M. Paul Morin et M. Debray ont bien voulu s'adjoindre à moi pour faire ces nouvelles expériences, et c'est en leur nom et au mien que je les publie dans ce Mémoire.

J'avais éprouvé de très-grandes difficultés à obtenir de petites quantités d'aluminium mal réuni en faisant réagir du sodium sur le chlorure double d'aluminium et le sodium; M. Rammelsberg, qui a fait la même tentative, a échoué comme moi. Mais je me suis assuré par une analyse scrupu-

leuse que la quantité d'aluminium produite par le sodium était exactement celle que la théorie indique, quoiqu'il fût impossible de trouver comme résultat dans la plupart des opérations autre chose qu'une poudre grise, se résolvant au microscope en une myriade de petits globules métalliques. C'est tout simplement que le chlorure double d'aluminium et de sodium est un très-mauvais fondant de l'aluminium. MM. Morin, Debray et moi, nous avons entrepris de corriger ce mauvais effet par l'introduction d'un dissolvant de l'alumine dans les scories salines qui accompagnent l'aluminium au moment de sa formation.

D'abord nous avons trouvé un grand avantage à condenser directement dans le sel marin, placé à cet effet dans un creuset chauffé au rouge sombre, les vapeurs de chlorure d'aluminium préalablement purifié par le fer. Nous avons produit ainsi, avec des matières premières très-colorées, un chlorure double très-blanc et qui nous a toujours fourni à la réduction un métal de très-belle apparence.

Nous avons ensuite introduit du fluorure de calcium dans la composition des mélanges à réduire, et nous avons toujours obtenu de bons résultats avec les proportions suivantes :

Chlorure double d'aluminium et de sodium.	400gr
Sel marin..........................	200
Fluorure de calcium................	200
Sodium........................	de 75 à 80

Le chlorure double doit être fondu et chauffé presque au rouge sombre au moment où on l'emploie, le sel marin calciné au rouge ou fondu et le fluorure de calcium pulvérisé et fortement desséché. On mélange à l'avance le chlorure double et le sel marin grossement pilés et le fluorure de calcium, et on alterne couches par couches les morceaux de sodium et la matière saline dans un creuset. Bien entendu, on termine par une couche de mélange et on recouvre le tout de sel marin pulvérisé.

On chauffe doucement d'abord jusqu'à ce que la réaction soit terminée, et ensuite à une chaleur voisine de la fusion de l'argent, mais sans l'atteindre. Le creuset, ou du moins toute la partie qui contient le mélange, doit avoir une teinte rouge uniforme et la matière doit être parfaitement liquide. On la brasse alors pendant longtemps et on coule sur une dalle de calcaire bien propre et bien sèche. Il s'écoule d'abord un liquide très-limpide, incolore et très-mobile, puis une matière grise un peu plus pâteuse qui contient de l'aluminium en petits grains et qu'on met à part, et enfin un culot et quelquefois de petites masses métalliques, qui à elles seules doivent peser 20 grammes si l'opération a bien réussi. En pulvérisant et passant au tamis la scorie grise, on retrouve encore 5 ou 6 grammes de globules plus ou moins gros, que l'on écrase avec une baguette de terre dans un creuset ordinaire rougi au feu. Ces globules se rassemblent, et quand on en a une quantité suffisante, on les coule en lingots. Dans une réduction bien conduite, 75 grammes environ de sodium doivent donner un culot de 20 grammes et 5 grammes de grenailles; ce qui fait 3 kilogrammes de sodium pour 1 kilogramme d'aluminium. La théorie indique rigoureusement 2 $\frac{1}{2}$ de sodium pour 1 d'aluminium, soit 30 grammes d'aluminium pour 75 grammes de sodium. Mais tous les efforts que l'on fait pour retrouver dans une scorie insoluble les 4 ou 5 grammes de métal qu'on ne peut réunir, mais qu'on peut voir facilement à la loupe, ont été jusqu'ici sans succès. Il y a sans doute un tour de main, une manipulation particulière dont dépend le succès de cette opération qui procurerait le rendement théorique et qui nous manquent encore. Ces opérations se font, en général, avec plus de facilité en grand qu'en petit, de sorte que nous pouvons considérer le fluorure de calcium comme pouvant servir plus tard à la fabrication de l'aluminium en creusets.

Nous avons employé dans ces essais du fluorure de calcium très-beau, très-limpide et très-pur, qui venait du duché de

Bade. Ce produit était coté à 5 francs les 100 kilogrammes à l'Exposition de 1855. Mêlé avec de l'acide sulfurique concentré, il ne dégageait pas d'acide fluosilicique en quantités sensibles : aussi notre aluminium était bien exempt de silicium. Il est vrai que nous prenions une précaution qu'il faut nécessairement adopter dans les opérations de ce genre. Nos creusets étaient tous garnis d'une couche de pâte alumineuse dont la composition a été donnée dans un des précédents cahiers des *Annales* (1). On compose cette pâte avec de l'alumine calcinée et un aluminate de chaux obtenu en chauffant à une haute température des parties égales de craie et d'alumine.

En prenant 4 parties environ d'alumine calcinée et 1 partie d'aluminate de chaux bien pulvérisés et passés au tamis de soie, délayant la matière dans un peu d'eau, on obtient une pâte dont on barbouille rapidement la partie intérieure d'un creuset de terre. Avec un pilon de porcelaine, on répartit cette pâte dans toutes les parties du creuset et on la comprime fortement jusqu'à ce qu'elle ait reçu un poli parfait sur toute la surface. On la laisse sécher, et on chauffe le creuset au rouge vif pour cuire cette sorte de vernis, qui ne fond pas, mais protége la silice du creuset contre l'action de l'aluminium et du fluorure de calcium. Ces creusets peuvent servir plusieurs fois de suite, pourvu qu'on les recharge de matière nouvelle aussitôt après qu'on a fait la coulée ; on a même ainsi l'avantage d'avoir un creuset plus sec que si l'on avait eu la précaution, que nous prenons toujours, de faire chauffer à 3 ou 400 degrés au moins un creuset neuf, et d'y introduire le mélange et le sodium pendant que ses parois sont encore très-chaudes.

La scorie saline contient une grande quantité de chlorure de calcium, qu'on peut enlever par l'eau et une matière insoluble, dont on peut extraire du fluorure d'alumi-

(1) Tome XLVI, page 195.

nium par la volatilisation. Nous utiliserons certainement les scories fluorées, qui sont bien loin d'être dépouillées d'aluminium et qui pourront entrer dans la composition de nos mélanges à réduire.

L'opération que je viens de décrire, et qui est déjà un très-grand progrès, selon nous, exige pourtant des précautions nombreuses et une certaine habitude de ces manipulations pour réussir toujours. Mais rien ne devient plus simple et plus facile, quand au fluorure de calcium on substitue la cryolite. Alors le rendement n'étant pas beaucoup meilleur, quoique le culot métallique pèse souvent 22 grammes, l'opération est cependant facilitée à tel point que, si la cryolite pouvait être obtenue abondamment et ne devait jamais manquer, le procédé que je viens d'indiquer serait certainement le plus économique. Les proportions sont les mêmes que dans l'opération que je viens de décrire; seulement, au lieu de 200 grammes de fluorure de calcium, on introduit dans ses creusets 200 grammes de cryolite. Dans une de nos opérations, pour 76 grammes de sodium nous avons obtenu 22 grammes d'aluminium en un seul culot et 5 grammes en grenailles, ce qui donne un rendement de 1 d'aluminium pour 2,8 de sodium; ce qui est bien près de la quantité théorique.

Les échantillons que nous avons obtenus dans ces essais étaient tous d'excellente qualité. Cependant ils contenaient un peu de fer provenant du chlorure d'aluminium, que nous n'avions pu exactement purifier. Mais le fer ne nuit pas comme le cuivre aux qualités du métal, et, sauf un peu de coloration bleue qu'il lui communique, il n'altère pas sa résistance aux agents chimiques et atmosphériques. Une boîte de poids en aluminium, que j'ai fait faire depuis dix-huit mois, a été exposée tous les jours, avec des poids de cuivre, à tous les acides d'un laboratoire d'analyse où les balances sont malheureusement à côté de la boîte à réactifs; ils servent depuis cette époque sans que leur valeur ait changé,

sans que leur surface soit le moins du monde ternie, et cependant l'aluminium avec lequel les poids sont faits contient un peu de fer et de cuivre. Les poids en cuivre, soumis aux mêmes influences, ont été très-rapidement oxydés. Le métal se décape et se blanchit très-bien lorsque, après avoir attaqué sa surface avec de la potasse dissoute dans un peu d'eau, on la lave et on la trempe dans l'acide nitrique *pur*. On voit alors une couche de matière noire, qui est le fer, se dissoudre rapidement, et la lame sur laquelle on opère prend un beau mat et la belle teinte blanche de l'aluminium pur qu'elle conserve tant qu'on ne la polit pas.

L'aluminium silicié est encore plus bleu que l'aluminiun ferrugineux, et il est plus difficile à décaper. Pour cela, on fait fondre dans un creuset d'argent de la potasse ou de la soude caustique et on chauffe jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'eau. On y plonge alors l'aluminium qu'on veut blanchir, et qu'on soutient par un fil du même métal. Quelques bulles de gaz s'échappent de la surface métallique au contact de l'alcali monohydraté; c'est le sicilium qui se dissout. Puis, quand tout dégagement a cessé, on plonge la pièce encore un peu chaude dans de l'eau distillée, et enfin dans l'acide nitrique pur. A défaut d'acide nitrique pur, on prend l'acide du commerce, dans lequel on verse quelques gouttes de nitrate d'argent; on n'a pas à craindre qu'il s'effectue un dépôt d'argent sur l'aluminium, dépôt qui pourrait le ternir, car l'aluminium ne réduit pas les solutions d'argent; et quand on suspend une lame d'aluminium à un fil d'argent dans de l'acide nitrique ordinaire, c'est l'argent qui se dissout, comme on peut voir au précipité de chlorure d'argent, qui se détermine de suite à cause de la présence de l'acide chlorhydrique dans l'acide nitrique du commerce.

Toutes les observations que j'ai faites jusqu'ici semblent me prouver qu'on aura toujours intérêt à fabriquer de l'aluminium le plus pur possible; car il est plus beau et semble

devoir être plus usuel que tous les alliages que j'ai faits jusqu'ici.

Je viens de décrire les expériences que j'ai faites à Javel, et qui ont été montrées à un grand nombre d'hommes de science que j'ai eu le bonheur de voir souvent dans mon petit atelier. J'ai reçu bien des conseils et des encouragements dont je remercie les personnes à qui je les dois. Mais je ne peux finir ce Mémoire sans mentionner le dévouement et le désintéressement de mon élève et de mon excellent ami M. Debray, qui a assisté à toutes mes expériences et qui les a dirigées lorsque je ne pouvais le faire moi-même. Je lui dois bien des observations dont j'ai tiré bon parti dans le cours de ces recherches pénibles, auxquelles il était bien préparé lui-même par les connaissances qu'il a acquises sur la production des métaux terreux dans ses recherches sur le glucium.

J'ai fait connaître également tout ce qui a été fait à mon retour de Javel dans mon laboratoire de l'École Normale avec MM. Morin et Debray, et tout ce que je sais jusqu'à ce jour sur cette question se trouve consigné dans ce Mémoire, dont les résultats appartiennent entièrement au public.

Sur l'opportunité de faire intervenir, dans quelques circonstances, l'arsenic dans le chaulage des grains;

PAR M. BOUSSINGAULT.

On se souviendra en Alsace des dégâts occasionnés par les campagnols pendant l'année 1854; dans l'arrondissement de Wissembourg, les pertes ont été évaluées à plus de 800 000 francs. Les labours détruisirent une quantité prodigieuse de ces animaux; néanmoins, en automne, les

terres ameublies par la charrue, en renfermant encore assez pour donner de sérieuses inquiétudes au moment des semailles, je fus consulté pour savoir s'il ne conviendrait pas de les faire périr par le poison. L'utilité d'empoisonner les campagnols, afin de préserver la semence, me parut ne devoir être admise qu'autant que le blé n'acquerrait pas une propriété toxique par le chaulage le plus généralement usité dans le pays. Les substances dont on fait usage pour chauler les grains, sont : la chaux, qui a donné son nom à l'opération; les cendres de bois, le purin des fosses à fumier, le sel marin, l'alun, le sulfate de soude, le sulfate de cuivre, le vert-de-gris, l'acide arsénieux, vulgairement l'arsenic, les sulfures d'arsenic. Chacune de ces substances remplit le but qu'on se propose en chaulant, celui de protéger les récoltes contre la carie; quant au mode d'application, il dépend naturellement des propriétés des matières employées. Ainsi, quand ces matières sont très-peu solubles, on les répand en poudre sur le blé dont la surface est convenablement humectée; on fait pénétrer dans le grain, par voie d'imbibition, celles que l'eau dissout en proportion notable. Assez souvent on associe les substances propres au chaulage. Suivant Marshall, les fermiers du Norfolk humectent la semence avec une dissolution de sel marin, avant de la saupoudrer avec de la chaux; c'est le procédé préconisé par Matthieu de Dombasle, avec cette simple différence, la substitution du chlorure de sodium au sulfate de soude.

A l'exception du sulfate de fer, les agents utilisés dans le chaulage sont tous vénéneux. La chaux même a une certaine action toxique, mais il ne faut pas perdre de vue qu'une fois appliquée, elle perd très-rapidement sa causticité, par suite de son union avec l'acide carbonique de l'atmosphère, et que bientôt ce n'est plus de l'hydrate de chaux, mais un carbonate entièrement inactif dont le grain chaulé est revêtu.

Malgré tous les efforts faits jusqu'à présent pour proscrire l'arsenic des opérations du chaulage, les cultivateurs, dans plusieurs contrées, ont persisté à en faire usage, en dépit des entraves mises au débit de ce poison. Depuis ce que notre agriculture de l'Est a eu à souffrir des dégâts causés par les campagnols, j'avoue que je comprends mieux cette persistance. En définitive, le chaulage doit avoir deux buts : l'un de préserver la récolte de la carie, l'autre de la soustraire à la voracité des animaux nuisibles; et si la semence traitée par le sel marin, par le sulfate de soude, par la chaux, est convenablement préparée pour empêcher le développement des cryptogames parasites, elle ne l'est certainement pas pour échapper à l'attaque des rats, des souris ou des campagnols : il y a plutôt lieu de croire que par le fait elle se trouve assaisonnée de manière à surexciter leur appétit.

Le *chaulage* par le sulfate de cuivre, recommandé en 1807 par B. Presvôt comme l'un des plus puissants préservatifs de la carie, semblerait devoir satisfaire à toutes les exigences; car ce sel est vénéneux, bien qu'à un moindre degré que l'arsenic; il offre d'ailleurs peu de danger dans son emploi, à cause de sa couleur et de la forte saveur de sa dissolution. Le chaulage par le *vitriol de cuivre* prend chaque année de l'extension : on le pratique en Alsace depuis longtemps, de sorte que pour répondre à la question qu'on avait posée, il s'agissait simplement de constater si le blé traité par le sel de cuivre empoisonnait les campagnols.

Je rappellerai comment on *chaule* avec le sulfate de cuivre. J. Sainclair prescrit 100 grammes de sulfate dissous dans 11 litres d'eau pour 1 hectolitre de grain. Le blé est placé dans un baquet avec la dissolution à laquelle on ajoute assez d'eau pour qu'il soit recouvert d'une couche de liquide de 12 à 15 centimètres d'épaisseur. On brasse, et après avoir enlevé les grains surnageant, on met à égoutter dans des paniers, qui, une heure après, sont plongés pendant un instant dans de l'eau fraîche. Après avoir fait égout-

ter le grain une seconde fois, on le sèche en l'étendant sur une aire.

Expérience n° I. — Du froment préparé pour semaille par le sulfate de cuivre, en se conformant aux prescriptions indiquées ci-dessus, a été donné à discrétion à des souris et à des campagnols qui en ont mangé pendant plusieurs jours sans en éprouver le moindre inconvénient. Ce blé ne possédait donc pas de propriétés vénéneuses, et loin de concourir à la destruction des animaux nuisibles, il leur servirait de nourriture. L'innocuité du grain provenait sans aucun doute de la faiblesse de la dose de sel de cuivre introduite.

Expérience n° II. — J'ai cru devoir augmenter la proportion de sulfate, en faisant en sorte, pour la précision du résultat, que la proportion assignée, 125 grammes pour 1 hectolitre de grain, fût complétement absorbée.

Pour faire pénétrer en totalité le sulfate qu'on voulait introduire, il fallait d'abord déterminer l'eau qu'un volume de grain pouvait prendre; il était d'ailleurs utile de connaître le résultat de cette détermination pour tous les cas où il s'agirait de *chauler* avec une substance soluble.

Un décilitre de blé, pesant 70 grammes, a été mis dans un vase de verre avec 64 centimètres cubes d'eau; une heure après, le blé a été jeté sur une passoire :

Il s'est écoulé, eau..................	48cc
	64
Différence, ou eau restée dans le blé..	16cc

L'eau écoulée et le blé ont été réunis. Une heure après, on a jeté de nouveau sur la passoire.

Il est sorti, eau....................	46cc
Auparavant on avait eu, eau......	48
Différence ou eau absorbée.........	2cc

On voit que c'est surtout pendant la première heure de



l'immersion que l'eau a été fixée par le blé ; 1 litre de grain prend donc en une heure, soit en absorbant, soit en se mouillant, 160 centimètres cubes de ce liquide. Lorsque le *trempage* ne doit pas durer plus d'une heure, il convient d'employer au plus 16 litres d'eau par hectolitre de blé à *chauler*, quand on ne veut pas qu'il reste du liquide après l'immersion, comme cela doit être si l'on veut faire pénétrer dans le grain la totalité de la substance dissoute.

D'après ce qui précède, pour *chauler* le blé, à raison de 125 grammes de sulfate de cuivre par hectolitre, on a dissous $1^{gr},25$ de sel dans 160 centimètres cubes d'eau, puis l'on a versé la dissolution sur 1 litre de blé ; lorsque le liquide a été absorbé, le grain a été séché à l'air ; son épisperme avait une nuance verdâtre extrêmement faible. Déposé sur du sable humide, le blé a germé tout aussi rapidement que s'il n'eût pas été traité par le sulfate de cuivre.

On a donné de ce blé à une souris placée sous une grande cloche en verre munie de deux tubelures latérales et d'une tubelure à la partie supérieure, pour favoriser le renouvellement de l'air. La cloche recouvrait un plat en porcelaine, sur lequel on mettait, comme litière, du papier buvard. Pour boisson on a toujours mis des racines très-aqueuses. La souris a mangé pendant trois jours du blé préparé au sulfate de cuivre sans en éprouver le moindre mal, ce que j'attribuai à cette circonstance que la souris pèle toujours le grain dont elle se nourrit, et comme le sulfate paraît principalement fixé dans l'épisperme, elle échappe à l'action délétère de ce sel.

Expérience n° III. — J'ai porté la proportion de sulfate de cuivre à 500 grammes par hectolitre de blé, en faisant prendre à 1 décilitre de grain 16 centimètres cubes d'une dissolution renfermant $0^{gr},5$ de sulfate. Après dessiccation, la pellicule du blé avait une teinte verte assez prononcée. Le blé employé dans ces recherches contenait par décilitre 2071 grains ; le sulfate de cuivre cristallisé renferme, pour

100, 64 de sulfate anhydre; dans chacun des grains il entrait donc $0^{millig},24$ de sulfate cristallisé, ou $0^{millig},154$ de sulfate sec.

Une souris, mise sous la cloche, a mangé, en les pelant, 70 grains de blé sans paraître en souffrir; du moins elle est parvenue à s'échapper, et s'est enfuie avec une grande rapidité.

Expérience n° IV. — A une autre souris, placée sous la cloche, on a donné du même blé, et, comme boisson, 1 centimètre cube de navet, représentant à peu près 1 gramme d'eau. La souris a mangé avec appétit; de temps à autre, elle grignottait le morceau de navet. En trois jours elle a consommé 500 grains de blé, dans lesquels il devait y avoir 77 milligrammes de sulfate de cuivre sec; néanmoins elle avait conservé toute sa vivacité. Le son qu'elle laissa était en pellicules, dans lesquelles, vraisemblablement, devait se trouver la plus grande partie du sel de cuivre.

Expérience n° V. — Il paraissait évident que les souris avaient échappé à l'action du poison par l'instinct qui les porte à peler les graines des céréales, instinct que n'ont pas les campagnols; il y avait donc lieu de croire que ces derniers ne supporteraient pas le régime auquel la souris avait été mise dans l'expérience précédente.

Un campagnol a été placé sous la cloche avec 1 centimètre cube de navet. On lui a jeté d'abord une douzaine de grains de blé non chaulé, qu'il a dévorés entièrement avec sa voracité accoutumée, et sans laisser le moindre fragment de son. Ensuite on lui a présenté du blé préparé avec le sulfate de cuivre et, à ma grande surprise, contre ses habitudes, il l'a mangé en rejetant l'épisperme exactement à la manière des souris; aussi a-t-il pu, en trois jours, prendre sans inconvénients 300 grains de blé préparé, dans lesquels il y avait 46 milligrammes de cuivre anhydre.

Expérience n° VI. — Un autre campagnol, auquel on avait donné 320 grains du même blé préparé avec le sulfate

de cuivre, a épluché, concassé chaque grain, en rejetant les fragments aussitôt après les avoir goûtés. Le campagnol mourut le troisième jour; mais il serait difficile de dire s'il a succombé par le poison ou par la privation de nourriture, car la plus grande partie de l'aliment était restée sous la cloche.

Au point de vue de la question à laquelle ces expériences doivent répondre, il est clair que le chaulage par le sulfate de cuivre n'offre pas la moindre garantie aux récoltes contre la destruction par les animaux nuisibles. On a pu remarquer, en effet, qu'en employant le sulfate à très-faible dose, les souris comme les campagnols mangent impunément le blé préparé. Quand le sel de cuivre est ajouté en plus forte proportion, comme il ne semble pas pénétrer au delà de l'épisperme, ces animaux échappent encore à son action en pelant le grain; et en supposant même, ce qui est fort contestable, que le campagnol soit mort empoisonné, on ne retirerait aucune utilité de ce chaulage, par la raison que le blé ne germe plus convenablement lorsqu'on lui administre le sulfate de cuivre à raison de 500 grammes par hectolitre.

Expérience n° VII. — J'ai eu plusieurs fois l'occasion de constater qu'un campagnol du poids de 12 à 14 grammes ne supporte guère plus de trente heures de privation de nourriture; j'ai cru aussi devoir rechercher ce qu'il consommait de blé dans un jour, cette notion pouvant avoir un certain intérêt.

A un campagnol mis sous la cloche, on a donné successivement, et de manière à ce qu'il ne manquât jamais d'aliments, 940 grains de blé et 3 centimètres cubes de navet pour servir de boisson. Cinq jours étant écoulés, on a retrouvé 300 grains de froment; l'animal en avait consommé 640 grains sans en détacher l'épiderme, soit, pour vingt-quatre heures, 128 grains. Comme dans 1 litre de ce blé, il entrait 20710 grains, on arrive à cette conséquence que ce litre de froment nourrirait, pendant un jour, 162 campa-

gnols; 1000 de ces animaux, s'ils ne prenaient pas d'autre nourriture, en mangeraient $6^{lit},2$ dans un jour. Or, comme dans une invasion semblable à celle que nous avons subie en 1854, il y avait des champs infestés de plus d'un million de campagnols sur 1 hectare, on conçoit jusqu'où peut aller le dégât, surtout si j'ajoute que le campagnol ne mange pas seulement du grain, mais qu'il est encore dans ses habitudes de faire de fortes réserves pour l'hiver.

Expérience n° VIII. — Contrairement à ce que j'avais présumé, le blé préparé avec le sulfate de cuivre n'agissant pas comme poison sur les souris et les campagnols, il y avait lieu de rechercher quelles seraient les propriétés toxiques du grain avec le concours de l'arsenic.

Le chaulage proprement dit, celui où la chaux intervient seule pour ôter la vitalité aux sporules des cryptogames dont on redoute et dont on veut empêcher le développement, est pratiqué en humectant le grain de manière à faire adhérer la chaux avec laquelle on le saupoudre. 11 à 12 litres d'eau suffisent pour mouiller convenablement 1 hectolitre de froment, sur lequel on répand environ 2 kilogrammes de chaux récemment éteinte. Ainsi préparée, et en quelque sorte pralinée, la semence produit une récolte ordinairement exempte d'épis attaqués par la carie, mais qui, néanmoins, pourra être faible si une partie du grain ensemencé a été dévoré par la vermine du sol.

En associant l'arsenic soit à la chaux, soit aux cendres de bois, au purin, on ajoute sans doute fort peu à la puissance dont sont douées ces différentes substances pour combattre la carie; mais, par cette association, on leur communique certainement le pouvoir de protéger la semence contre la voracité des animaux nuisibles.

Un litre de blé a été humecté avec 1 décilitre d'eau, puis saupoudré avec

Chaux.............	20	grammes.
Acide arsénieux.......	2	»

L'acide arsénieux avait été mélangé à la chaux éteinte. Le blé chaulé, séché à l'air, a très-bien germé.

Une souris a été mise sous la cloche à 1 heure, avec 1 centimètre cube de carotte et 16 grains de blé préparé qu'elle a mangés en les épluchant à la manière des écureuils, c'est-à-dire en saisissant et soulevant la nourriture avec les deux pattes qu'elle frottait l'une contre l'autre après avoir mangé, et qu'elle léchait fréquemment. On a mis successivement sous la cloche 100 grains de blé. A 5 heures, la souris semblait avoir perdu de sa vivacité. Le lendemain, à 8 heures du matin, on la trouva assoupie; bientôt elle se mit à manger, et de temps en temps elle mordait dans le morceau de carotte qu'on lui avait donné comme boisson; à partir de 11 heures elle n'a plus pris de nourriture; à 4 heures elle se soutenait à peine, et mourut à 5 heures.

On a retrouvé........	44	grains de blé.
On en avait donné.....	100	»
Grains consommés.....	56	»

Comme dans 1 litre de blé il y avait 20710 grains, les 2 grammes d'arsenic ajoutés à la chaux se trouvaient répartis de telle manière que chacun de ces grains en contenait à très-peu près $0^{millig},1$. Les 56 grains consommés devaient donc en enfermer $5^{millig},6$; mais si l'on considère que ce poison adhérait à la surface du blé, on en conclura que l'animal, en pelant le grain, n'en a pris qu'une dose bien inférieure. Ce que cette expérience établit, c'est que 56 grains de blé chaulé avec addition d'arsenic dans la proportion indiquée ci-dessus, ont donné la mort à une souris.

Expérience n° IX. — On a répété l'expérience précédente en remplaçant la souris par un campagnol qui, mangeant le blé sans l'éplucher, devait être empoisonné avec un nombre de grains plus limité.

A midi, un campagnol mis sous la cloche, où il y avait 1 centimètre cube de navet, 40 grains du blé préparé, a

mangé avec avidité, et, suivant ses habitudes, sans séparer l'épisperme des grains chaulés. A 5 heures, l'animal ressentit les effets du poison ; il mourut dans la nuit. Il restait 5 grains de blé; 35 grains contenant $3^{\text{millig}},5$ d'arsenic avaient suffi pour produire l'empoisonnement.

Expérience nº X. — On devait rendre le blé plus vénéneux en faisant pénétrer l'acide arsénieux plus avant dans l'intérieur du grain. Le peu de solubilité de cet acide m'a décidé à faire usage de l'arsénite de soude, sel très-soluble, facile à préparer sous la forme d'une liqueur *titrée*, qui permet de déterminer très-rapidement la quantité d'arsenic qu'il s'agit de porter dans le blé.

100 grammes d'acide arsénieux en poudre très-fine ont été traités à chaud par de l'eau contenant de la soude caustique. Après le refroidissement, on a filtré et l'on a pesé l'acide que la liqueur alcaline n'avait pas dissous.

Acide arsénieux employé..	$100^{\text{gr}},0$
Acide non dissous...	$42^{\text{gr}},6$
Acide dissous...........	$57^{\text{gr}},4$

Par une addition d'eau distillée à la dissolution, on a préparé 1 litre de liquide contenant, à l'état d'arsénite de soude, les $57^{\text{gr}},4$ d'acide arsénieux, et dont, par conséquent, 1 centimètre cube en représentait $0^{\text{gr}},057$. On a fait absorber à 1 décilitre de blé 12 centimètres cubes d'eau additionnés de $3^{\text{cc}},5$ de la liqueur arsénicale titrée, soit $0^{\text{gr}},2$ d'acide arsénieux, et, puisque dans le décilitre on comptait 2071 grains de froment, chacun de ces grains était porteur de $0^{\text{millig}},1$ d'arsenic, à l'état d'arsénite de soude.

Un campagnol fut mis sous cloche à 5 heures du soir, avec 1 centimètre cube de carotte et 30 grains du blé préparé; il mangea de suite 10 grains, et après mordit dans la carotte. Ensuite il ne prit plus de nourriture. Cependant le campagnol conserva toute sa vivacité jusqu'à 7 heures du soir, où les symptômes de l'empoisonnement se manifestè-

rent. L'animal mourut dans la nuit, ayant laissé intacts 30 grains de blé. Ainsi 10 grains, dans lesquels il devait y avoir 1 milligramme d'acide arsénieux, déterminèrent la mort.

Expérience n° XI. — A 8 heures du matin, un campagnol a été mis en expérience avec 1 centimètre cube de navet et 40 grains du blé préparé employé précédemment. Après avoir mangé 8 des grains de blé et la moitié de la racine donnée comme boisson, le campagnol ne toucha plus aux aliments. A 8 heures du soir il était mort. Dans les 8 grains de blé consommés il y avait $0^{millig},8$ d'acide arsénieux.

Les expériences nos X et XI semblent indiquer que l'acide arsénieux uni à la soude a une propriété toxique plus prononcée qu'à l'état libre. On a vu, par exemple, dans l'expérience n° IX, qu'avec un blé préparé en employant un mélange de chaux éteinte et d'arsenic, il a fallu $3^{millig},5$ d'acide arsénieux adhérant à 35 grains de semence pour tuer un campagnol. Or, on vient de voir que le quart environ de cette quantité a suffi pour produire le même effet lorsque l'acide arsénieux était donné à l'état d'arsénite de soude. Il faut, toutefois, tenir compte de cette circonstance, que dans le chaulage par un mélange d'hydrate de chaux et d'acide arsénieux, il doit se former de l'arsénite de chaux, sel insoluble, et à cause de cette propriété, probablement moins actif comme poison que l'arsénite de soude doué d'une grande solubilité.

L'arsénite de soude possède une réaction alcaline; à ce titre, il est extrêmement probable que, seul, ce sel agirait efficacement contre le développement de la carie, et comme il est toxique à un très-haut degré, il permettrait d'atteindre les deux buts qu'on doit se proposer dans le chaulage : préserver la récolte de l'invasion des cryptogames et la semence de l'attaque des animaux nuisibles. L'emploi d'une liqueur titrée d'arsénite de soude donnerait d'ailleurs à l'o-

pération du *chaulage* une précision qu'elle est bien loin d'avoir aujourd'hui, quelle que soit la nature des substances dont on dispose, car une fois qu'on aurait fixé par un essai préliminaire la quantité d'eau que la semaille *boit*, sans cependant devenir trop humide, il suffirait d'introduire dans cette eau la proportion d'arsénite alcalin jugée convenable. Ainsi, pour *chauler* de façon à porter à 200 grammes l'arsenic, à faire pénétrer dans 1 hectolitre du blé qui a servi à ces expériences, en faisant usage d'une liqueur arsenicale semblable à celle dont j'ai donné la préparation, il conviendrait de procéder ainsi qu'il suit. Comme je sais qu'en une heure 1 hectolitre de ce blé *boit* 16 litres d'eau, et que 1 litre de la liqueur arsenicale titrée renferme $57^{gr},4$ d'acide arsénieux (arsenic), je composerai un liquide avec :

	lit
Liqueur arsenicale	3,5
Eau....................	12,5
	16,0

Le blé étant mis dans un cuvier, on ferait arriver peu à peu les 16 litres d'eau, en agitant continuellement le grain. Une heure après on étendrait pour faire sécher. Ce serait là un *chaulage* fortement arsenical, puisque par hectolitre de froment on aurait ajouté, en liqueur arsenicale, l'équivalent de 200 grammes d'arsenic ; mais si on le jugeait suffisant, on pourrait en ajouter 100 grammes seulement et moins encore, ce qui serait toujours facile tant qu'on connaîtrait le titre de la liqueur arsenicale, c'est-à-dire ce que cette liqueur contiendrait d'arsenic dans 1 litre.

On a prétendu que pour mettre les graines à semer à l'abri de l'attaque des animaux, il suffisait de leur communiquer une forte amertume en les faisant tremper pendant quelque temps dans certaines décoctions de végétaux, telles que celles de coloquinte, d'ellébore blanc, d'absinthe, et mieux encore, dans des décoctions ayant à la fois la sa-

veur désagréable et la propriété vénéneuse, comme une infusion de noix vomique, etc. A mon avis, en employant ces moyens, on manque le but principal, je dirai même le but unique qu'on se propose, la destruction de la vermine nuisible aux semailles; car il est plus que douteux que ces substances amères aient la faculté de préserver les récoltes de la carie; sans doute, les campagnols, les souris, les mulots, ne toucheront pas aux grains de blé ou aux grains de maïs imprégnés de semblables substances; mais la semaille ne sera réellement garantie de leurs attaques que pendant quelques jours seulement, puisque bientôt la germination aura lieu, et les radicelles comme les tigelles, dans lesquelles le principe vénéneux ou sapide ne parviendra certainement pas, serviront d'aliment à ces rongeurs. Il faut, selon moi, que la graine semée puisse être mangée et qu'elle tue; il faut qu'elle soit à la fois un appât et un poison.

Recherchons maintenant ce que l'on perd de semaille pour détruire les campagnols dans un champ qui en serait infesté. Je raisonnerai dans la supposition que le blé a été *chaulé* avec 200 grammes d'acide arsénieux par hectolitre, l'acide constituant un arsénite alcalin. Les expériences X et XI ont prouvé que 10 grains de ce blé tuent un campagnol; comme dans 1 litre il y avait 20710 grains, ce litre suffirait pour empoisonner 2071 de ces animaux.

L'opportunité de faire intervenir une substance toxique dans le chaulage une fois admise, on peut demander quelle serait, à l'époque des semailles, la position d'un cultivateur ayant chaulé avec l'intention de détruire les animaux nuisibles, mais qui serait entouré de voisins qui n'auraient pas pris la même précaution. Je crois que cette situation ne serait pas désavantageuse, et voici les raisons sur lesquelles je me fonde. L'empoisonnement des animaux destructeurs a d'abord pour effet de préserver la récolte, c'est là le résultat capital; mais il en est un autre qui, bien que secondaire, n'est cependant pas à dédaigner. C'est qu'un

animal, de nuisible qu'il est quand il vit, devient éminemment utile après sa mort par ce motif qu'il agit alors comme un engrais. Que coûterait cet engrais? Le compte est facile à établir si on se rappelle que 1 litre de blé chaulé à l'arsenic peut donner la mort à 2071 campagnols. Or, comme je m'en suis assuré, 1 campagnol pèse environ 15 grammes; il s'ensuit qu'on a pour le prix de 1 litre de blé, 20 à 25 centimes, 31 kilogrammes d'animaux morts, soit 65 à 80 centimes pour le quintal représentant 25 kilogrammes au moins de chair, de sang et d'os desséchés, engrais d'ailleurs tout transporté et épandu sur les champs. Dans cette limite de prix, je verrais avec satisfaction les campagnols de mes colindants venir mourir sur mes cultures, et, dans l'automne de 1854, j'aurais donné volontiers 1 litre de blé à celui qui m'eût apporté en échange 31 kilogrammes de campagnols morts, car il y aurait eu dans ces 31 kilogrammes, en azote et en phosphate assimilables par les plantes, les éléments d'environ 30 litres de blé.

L'usage de l'arsenic dans le chaulage, je m'empresse de le reconnaître, présente bien des dangers en mettant entre les mains d'un grand nombre de personnes un poison aussi énergique. On comprend dès lors que la législation ait apporté certaines restrictions au commerce d'une semblable matière. C'est surtout par sa ressemblance avec le sucre, la farine, l'amidon, le sel, que l'arsenic en poudre est dangereux : aussi les accidents auxquels il donne lieu par imprudence ou par inadvertance, sont-ils nombreux et presque toujours funestes. On a proposé d'ajouter à l'arsenic destiné à l'agriculture quelques centièmes d'un mélange composé de sulfate de fer et de prussiate jaune de potasse ; ce moyen, s'il était adopté, préviendrait bien des malheurs; car lorsque l'arsenic ainsi additionné est ajouté à du lait, à du bouillon, en un mot à tout aliment liquide, il leur communique aussitôt une couleur bleue plus ou moins sale, mais toujours assez foncée pour attirer immédiatement l'at-

tention. Les entraves mises à la vente de l'arsenic pourraient dès lors être levés en partie avec d'autant plus de motifs qu'on en comprend moins l'efficacité, aujourd'hui qu'il se passe un fait d'une gravité sans égale, dont on paraît au reste se préoccuper assez peu. Je veux parler de la libre circulation des allumettes phosphorées; ces allumettes sont partout, on les trouve, pour ainsi dire, en contact avec nos aliments; cependant elles sont dangereuses au plus haut degré, et les accidents qu'elles occasionnent sont doublement à craindre, car le phosphore n'est pas seulement un poison des plus violents, c'est aussi le corps le plus incendiaire que l'on connaisse.

NOUVEAUX MODES D'ESSAI DU PLOMB ET DE L'ANTIMOINE SULFURÉS;

Par M. A. LEVOL.

L'essai des minerais se pratiquait autrefois presque exclusivement par des procédés de voie sèche, et quoiqu'il paraisse y avoir aujourd'hui une certaine tendance à y substituer des procédés de voie humide, comme plus rigoureux, les premiers sont néanmoins encore en pleine vigueur dans un assez grand nombre de circonstances, et l'on en comprend la raison : c'est d'abord la rapidité et la facilité d'exécution qui distingue ces procédés et les met à la portée même de simples ouvriers, et, plus encore, l'avantage qu'ils présentent de faire connaître immédiatement la quantité et les propriétés physiques, c'est-à-dire la qualité du produit. Sous ce rapport, en effet, une analyse par la voie humide, quoique plus satisfaisante au point de vue de la précision du résultat, ne fournira jamais, dans un essai de fer, de cuivre, de plomb, d'antimoine, etc., les renseignements que procure l'essai de voie sèche; ajoutons

encore, relativement à la teneur, que le résultat obtenu par la voie sèche se rapprochera évidemment plus que l'autre d'un véritable rendement industriel. Ces avantages portent à penser qu'industriellement parlant les procédés de voie sèche seront toujours favorablement appréciés; toutefois, il faut aussi reconnaître qu'ils appellent l'attention des docimasistes sous le rapport des perfectionnements dont ils sont susceptibles, et que dans l'état actuel des choses le degré d'approximation qu'ils permettent d'obtenir laisse souvent trop à désirer. C'est ainsi, par exemple, que pour la galène, d'après M. Berthier, sa volatilité et celle du plomb qui en provient occasionnent des pertes qui, par les anciennes méthodes, ne s'élèvent pas à moins de 15 à 20 pour 100, et atteignent encore de 6 à 12 pour 100, malgré les perfectionnements qui y ont été apportés.

Ces derniers, dont les meilleurs reposent tout à la fois sur l'emploi du fer et d'un flux alcalin, présentent deux inconvénients consistant, d'une part dans la difficulté d'estimer exactement la quantite de fer métallique nécessaire à une réduction complète de la galène, et qui doit être en rapport avec sa teneur (car s'il y a défaut, la désulfuration sera incomplète; s'il y excès, au contraire, le produit sera souillé de fer), et d'autre part dans la nécessité, pour que la réaction s'accomplisse convenablement et pour que le plomb se réunisse en culot, d'opérer à une température tellement élevée que la volatilisation d'une portion du produit en est la conséquence; on peut, il est vrai, écarter la première difficulté en opérant dans les creusets de fer : mais la détérioration rapide de ces vases, la difficulté de pouvoir s'en procurer de bons, la nécessité de la coulée qui occasionne presque toujours la production de grenailles dont la recherche devient très-minutieuse, rendent, il faut le dire, l'emploi des creusets de fer et cette méthode, d'ailleurs aussi élégante que rationnelle, assez peu commodes en pratique.

Cherchant un procédé exempt de ces divers inconvénients, je tentai l'emploi des cyanures alcalins ; on sait que ces sels réduisent avec facilité et à une température peu élevée certains oxydes et sulfures métalliques ; on sait aussi que depuis l'application qu'on en a faite dans l'industrie le cyanure de potassium se trouve aujourd'hui dans le commerce à un prix très-abordable ; mais l'expérience ne tarda pas à me convaincre qu'en employant uniquement ce sel, une partie notable du sulfure restait dans la scorie, probablement à l'état de sulfure double de plomb et de potassium, et par suite je n'obtins, dans mes essais, que de 50 à 58 pour 100 de plomb, au lieu de 86,55 qu'en renferme le sulfure, et cela en employant de 1 à 2 parties de cyanure.

L'idée me vint alors d'avoir recours, non plus au cyanure simple, mais au cyanoferrure de potassium qui, par le fer qu'il renferme, devait s'opposer à la formation du sulfure double ; j'obtins alors environ 66 pour 100 de plomb avec une partie de cyanure ; mais la fonte resta pâteuse, et la scorie renfermait beaucoup de grenailles.

Il me parut dès lors convenable d'employer un mélange des deux cyanures ; j'en fis l'essai, et j'obtins tout le succès que je pouvais espérer, comme on va le voir par le détail des expériences que je rapporterai.

					Rendement.	Perte de plomb au 100
1.	Galène pure (1).....	100	Le tout mélangé et fondu au rouge-cerise.		80,0	6,55
	Cyanure jaune anhyd.	50				
	Cyanure blanc......	50				
2.	Galène pure........	100	Id.	1er essai.	84,0	2,55
	Cyanure jaune anhyd.	100		2e essai.	84,5	2,00
	Cyanure blanc......	50		3e essai.	84,0	2,55
				4e essai.	84,5	2,00

(1) Pour faire ces expériences, je me suis servi de sulfure de plomb préparé artificiellement par la voie sèche, de la manière suivante : Pour réussir,

3.	Galène pure........	100	Vif boursouflement. Expérience perdue.
	Cyanure jaune anhyd.	100	
	Cyanure blanc.......	100	
4.	Galène pure........	100	Id.
	Cyanure jaune anhyd.	150	
	Cyanure blanc.......	50	
5.	Galène pure........	100	Id.
	Cyanure jaune anhyd.	50	
	Cyan. blanc *mélangé*.	50	
	Id. *non mélangé* et placé sur le mélange	50	

On voit par ces résultats que les proportions du deuxième mélange paraissent être les plus convenables ; il boursoufle peu, et donne un rendement qu'il ne paraît pas possible d'atteindre dans les essais de voie sèche au moyen des recettes usitées aujourd'hui ; il permet en effet d'arriver à un degré d'approximation oscillant entre 2 et 2,5 pour 100, supériorité qu'il faut probablement attribuer dans ce procédé à l'état d'extrême division du fer introduit par le cyanure double. J'ajouterai qu'ayant essayé par cette méthode une galène qui, traitée au moyen de la recette employée depuis longues années à la Monnaie,

Galène	100
Flux noir.........	100
Limaille de fer.....	12

n'avait produit que 71,8 de plomb réduit, j'en obtins 80.

Comme il était utile d'examiner quelle influence pouvait exercer la présence de certains sulfures métalliques qui se rencontrent souvent associés naturellement au sulfure de plomb, j'ai fondu le mélange suivant :

---

il faut fondre le soufre, donner un petit coup de feu et ajouter le plomb laminé ; en opérant ainsi, et avec excès de soufre, 86,55 de plomb ont produit exactement 100 de sulfure.



		Rendement sur 100 de galène.	Perte en plomb au 100.
Galène pure.	100	81,5	5,05
Blende.	50		
Cyanure jaune anhydre. .	100		
Cyanure blanc.	50	Point de boursouflement, culot bien formé.	

On voit que l'opération marche bien encore; mais la perte de plomb se trouve augmentée par la présence de la blende; effectivement, on sait que le zinc favorise la volatilisation du plomb.

Un mélange de :

Galène pure.	100
Antimoine cru.	50
Cyanure jaune anhydre	100
Cyanure blanc.	50

a donné un culot bien formé, mais cassant, accusant un rendement de 92 pour 100 de galène; il devait donc renfermer au moins 7 pour 100 d'antimoine.

Ce résultat était facile à prévoir; il a été le même en substituant au cyanure blanc du carbonate de soude sec.

Le nouveau procédé serait donc inapplicable pour le cas des galènes antimoniales; on sait que, pour celles-ci, il convient de renoncer à l'usage du fer et d'employer uniquement un carbonate alcalin (M. Berthier).

Les procédés de voie sèche au moyen desquels on procède à l'essai de la galène ayant la plus grande analogie avec ceux usités pour déterminer la teneur de l'antimoine sulfuré, j'ai fait application de la nouvelle méthode à l'essai de ce sulfure.

J'ai d'abord constaté que les mêmes motifs qui s'opposent à une réduction complète de la galène par l'emploi exclusif du cyanure simple s'opposent également à celle du sulfure d'antimoine.

100 de ce sulfure,
200 de cyanure blanc



n'ont produit que 52 d'antimoine (teneur 72,77). Mais, au moyen de deux cyanures, j'ai pu obtenir jusqu'à 72 pour 100 de métal en fondant le mélange suivant :

Antimoine cru..............	100
Cyanure jaune anhydre........	200
Couvert de cyan. blanc pulvérisé.	50

Je dois faire observer toutefois que dans ce procédé, de même que dans les procédés ordinaires où l'on emploie le fer pour s'opposer à la formation du sulfure double, on obtient des culots d'antimoine qui, bien que sans action sur l'aiguille aimantée, n'en renferment pas moins toujours une certaine quantité de fer : j'en ai trouvé jusqu'à 3 pour 100.

Je terminerai en faisant remarquer que l'extrême division dans laquelle le fer est présenté aux sulfures dans ces procédés, jointe à la température peu élevée à laquelle la réaction s'accomplit, expliquent suffisamment l'avantage qu'ils procurent de fournir des rendements supérieurs à ceux que les procédés ordinaires permettent d'obtenir.

RECHERCHES SUR LES RELATIONS QUI EXISTENT ENTRE L'OXYDE DE CARBONE ET L'ACIDE FORMIQUE;

PAR M. MARCELLIN BERTHELOT.

L'oxyde de carbone présente vis-à-vis de l'acide formique la même relation que le gaz oléfiant vis-à-vis de l'alcool : les deux gaz ne diffèrent des composés correspondants que par les éléments de l'eau :

$$C^2H^2O^4 = C^2O^2 + 2\,HO.$$
$$C^4H^6O^2 = C^4H^4 + 2\,HO.$$

D'ailleurs, l'oxyde de carbone peut être obtenu en chauffant l'acide formique avec l'acide sulfurique concentré, par le même procédé que le gaz oléfiant au moyen de l'alcool.



Ces rapprochements m'ont conduit à transformer l'oxyde de carbone en acide formique, de la même manière que j'ai transformé le gaz oléfiant en alcool. Seulement, au lieu d'opérer la fixation des éléments de l'eau par l'intermédiaire de l'acide sulfurique, substance propre à se combiner avec l'alcool, j'ai eu recours à la potasse, substance propre à se combiner avec l'acide formique.

Le succès de cette expérience m'a engagé à chercher s'il ne serait pas possible de modifier quelqu'une des réactions dans lesquelles se développe l'oxyde de carbone, de façon à combiner ce gaz à l'état naissant avec les éléments de l'eau, et à obtenir facilement et en abondance l'acide formique lui-même. Ce but a été atteint en prenant pour point de départ la réaction par laquelle on produit d'ordinaire l'oxyde de carbone, à savoir, la décomposition de l'acide oxalique en acide carbonique, eau et oxyde de carbone :

$$C^4H^2O^8 = C^2O^4 + C^2O^2 + 2HO.$$

On peut, en effet, combiner avec les éléments de l'eau tout l'oxyde de carbone fourni par l'acide oxalique, et transformer simplement cette substance en acide carbonique et acide formique :

$$C^4H^2O^8 = C^2O^4 + C^2H^2O^4.$$

Il suffit de faire intervenir un autre corps, opérant par action de contact, la glycérine.

A la suite de ces diverses expériences si propres à démontrer le rôle et l'activité chimique de l'oxyde de carbone, mon attention s'est reportée sur la propriété que possède ce gaz d'être absorbé abondamment par les solutions de protochlorure de cuivre. On sait que cette propriété a été signalée en 1850 par M. F. Leblanc (1). J'ai obtenu une combinaison cristallisée d'oxyde de carbone et de protochlorure de cuivre.

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, tome XXX, page 483.



En résumé, les présentes recherches comprennent les objets suivants :

1°. Transformation de l'oxyde de carbone en acide formique;

2°. Étude de la décomposition de l'acide oxalique à 100 degrés sous diverses influences;

3°. Nouveau procédé pour préparer l'acide formique;

4°. Étude d'une combinaison cristallisée d'oxyde de carbone et de protochlorure de cuivre.

I. — *Transformation de l'oxyde de carbone en acide formique.*

1. Voici comment on opère :

Dans un ballon d'un demi-litre, on introduit 10 grammes de potasse légèrement humectée, puis on remplit le ballon d'oxyde de carbone pur, et on le ferme à la lampe. On dispose dix à douze de ces ballons dans un bain d'eau, et on les chauffe à 100 degrés pendant soixante-dix heures. Au bout de ce temps, on ouvre les ballons sur le mercure, et on constate qu'un vide presque complet s'y est produit : l'oxyde de carbone a été absorbé par la potasse.

On dissout dans l'eau le contenu des ballons; on sursature avec l'acide sulfurique dilué, et on distille. On traite par le carbonate de plomb le produit distillé, on fait bouillir, on filtre. La liqueur refroidie dépose des cristaux de formiate de plomb.

2. Ces cristaux possèdent l'aspect, les propriétés et la composition normale. En effet, l'analyse a donné :

C...............	7,5
H...............	0,9
Pb O............	75,8

La formule

$$C^2 H Pb O^4,$$



exige :

C.......	8,0
H.......	0,7
PbO.	75,1

Ils présentent les réactions connues des formiates, car ils réduisent les sels d'argent et de mercure; ils fournissent, avec le sulfovinate de chaux, de l'éther formique; enfin ils sont aptes à dégager sans noircir, à 100 degrés, de l'oxyde de carbone pur au contact de l'acide sulfurique concentré.

3. Les expériences qui précèdent ont été répétées et variées de diverses manières.

Ainsi, on les a reproduites avec de l'oxyde de carbone préparé tant avec l'acide oxalique qu'au moyen d'un mélange de craie et de coke. On s'est assuré que le laps de soixante-dix heures est nécessaire à 100 degrés pour obtenir une absorption complète. A 220 degrés, la même absorption n'exige que dix heures.

A la température ordinaire, l'oxyde de carbone est également absorbé par une dissolution aqueuse de potasse; mais cette absorption est extrêmement lente : en quatre mois les quatre cinquièmes d'un volume donné d'oxyde de carbone ont été ainsi absorbés.

La baryte absorbe à 100 degrés l'oxyde de carbone.

J'ai cherché si un mélange d'oxyde de carbone et d'oxygène s'unirait en totalité avec la potasse à 100 degrés, en formant directement du carbonate de potasse; mais l'oxyde de carbone est seul entré en combinaison : l'oxygène a été respecté.

Les alcalis caustiques ne sont pas les seuls corps aptes à transformer l'oxyde de carbone en acide formique : le carbonate de potasse humide produit, à 220 degrés, en dix à quinze heures, le même phénomène. L'acide formique est le seul composé dont j'aie observé la formation dans le cas précédent. Il exige pour prendre naissance le concours des éléments de l'eau; et, en effet, le carbonate de potasse sec

n'absorbe pas, à 200 degrés, l'oxyde de carbone. L'acétate de soude humide est également sans action.

II. — *Étude de la décomposition de l'acide oxalique à 100 degrés sous diverses influences.*

L'espérance d'unir directement l'oxyde de carbone naissant avec les éléments de l'eau, et d'obtenir ainsi facilement et en abondance de l'acide formique, m'a conduit à étudier la décomposition de l'acide oxalique à 100 degrés sous diverses influences. J'exposerai en quelques lignes les résultats de cette étude.

1. L'acide oxalique pur, chauffé à 100 degrés pendant longtemps, éprouve un commencement de décomposition: au bout de vingt heures, 3 à 4 pour 100 du poids de l'acide se sont changés en acide carbonique et oxyde de carbone; les volumes de ces deux gaz sont sensiblement égaux. Si l'acide oxalique est dissous dans l'eau ou dans l'alcool, il ne subit aucune décomposition.

Le quadroxalate de potasse éprouve également, à 100 degrés, une décomposition extrêmement lente; mais aucun autre oxalate neutre ou acide ne m'a offert, à 100 degrés, d'indice de décomposition, sauf l'oxalate d'argent, lequel fournit de l'acide carbonique pur.

2. Divers corps activent, à 100 degrés, la décomposition spontanée de l'acide oxalique : on sait combien est efficace à cet égard l'acide sulfurique concentré; l'acide sulfurique étendu de 10 parties d'eau accélère très-notablement la décomposition de l'acide oxalique à 100 degrés; il suffit même d'ajouter à la solution aqueuse d'acide oxalique, saturée à froid, quelques gouttes d'acide sulfurique, et de chauffer la liqueur au bain-marie pour obtenir un peu d'acide carbonique et d'oxyde de carbone. Ce phénomène est d'autant plus remarquable que la solution aqueuse concentrée d'acide oxalique est parfaitement stable à 100 degrés, comme je l'ai dit plus haut.

L'acide chlorhydrique concentré, l'acide phosphorique sirupeux, et même les acides tartrique et acétique provoquent, faiblement à la vérité, la décomposition de l'acide oxalique; leur action paraît surtout marquée au début.

Les gaz chlorhydrique et fluoborique provoquent d'abord, à 100 degrés, une décomposition notable de l'acide oxalique (1); mais bientôt la réaction s'arrête presque complétement, alors même qu'on maintient l'acide oxalique à 100 degrés dans un courant du premier de ces gaz.

Le platine n'exerce pas, à 100 degrés, d'action sensible sur la décomposition de l'acide oxalique.

Les diverses observations qui précèdent pouvaient être prévues; elles se résument en un mot : les corps acides accélèrent, à 100 degrés, la décomposition de l'acide oxalique; la généralité du phénomène, sa production avec l'acide sulfurique dilué prouvent qu'il est dû non à une réaction chimique proprement dite, mais à une action catalytique ou de contact.

3. Cette action se révèle avec un caractère encore plus simple dans la réaction de la glycérine sur l'acide oxalique.

L'acide oxalique chauffé à 100 degrés avec son poids de glycérine sirupeuse donne lieu à un dégagement régulier d'acide carbonique pur, totalement exempt d'oxyde de carbone. Au bout de vingt-sept heures, la décomposition est complète; la glycérine retient en dissolution, sous forme d'acide formique, la moitié du carbone de l'acide oxalique. Cet acide formique est simplement dissous, et retenu par la glycérine à la manière du gaz ammoniac dissous dans l'eau; car il suffit de traiter la liqueur par le carbonate de plomb pour en extraire l'acide formique. La glycérine ne ren-

(1) L'acide oxalique cristallisé absorbe à froid une grande quantité de ces deux gaz. On doit l'en saturer avant de procéder à l'expérience que je signale



ferme d'ailleurs aucune combinaison neutre soluble dans l'éther. J'ai déjà signalé ces faits (1).

La mannite (2) et la dulcine agissent à 100 degrés sur l'acide oxalique, comme la glycérine : elles décomposent cet acide en acide carbonique et acide formique. Les autres matières sucrées fermentescibles ou non ne produisent, à 100 degrés, qu'une décomposition extrêmement faible de l'acide oxalique; encore le gaz formé renferme-t-il presque toujours de l'oxyde de carbone. L'essence de térébenthine n'active pas sensiblement à 100 degrés la décomposition de l'acide oxalique.

Ce dédoublement de l'acide oxalique en acide carbonique et acide formique au contact de certaines matières sucrées spéciales est l'un des phénomènes de contact les plus nets que l'on puisse observer. Il prouve que l'oxyde de carbone et l'eau produits simultanément et à l'état naissant, lors de la décomposition de l'acide oxalique, peuvent demeurer combinés si l'on fait intervenir des conditions convenables. Lors de la décomposition de l'acide oxalique au contact de l'acide sulfurique, l'acide formique ne saurait prendre naissance, car l'acide sulfurique le décompose lui-même au contact en eau et oxyde de carbone; mais, par le seul fait de la distillation de l'acide oxalique, la combinaison de l'eau et de l'oxyde de carbone commence déjà à s'effectuer, d'après les expériences de Gay-Lussac; la quantité d'acide formique ainsi produite est toujours très-petite (3).

Au contraire, au contact de la glycérine, tout l'oxyde de carbone fourni par l'acide oxalique demeure uni aux éléments de l'eau et se change en acide formique. Je vais déduire de cette observation un nouveau procédé pour préparer l'acide formique.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLI, page 294.

(2) Cf. KNOP, *Jahresb. von J. Liebig für* 1849, pages 467 et 469.

(3) J'ai également observé que dans la préparation de l'éther oxalique avec le concours de l'acide sulfurique, il se produit une très-petite quantité d'éther formique.

III. — *Nouveau procédé pour préparer l'acide formique.*

1. On sait combien sont pénibles les procédés actuellement suivis pour préparer l'acide formique, le plus simple de tous les acides organiques. On l'obtient d'ordinaire en traitant le sucre ou l'amidon par un mélange d'acide sulfurique et de bioxyde de manganèse. Ce procédé est d'une grande importance historique, car il a permis de préparer l'acide formique sans l'extraire des fourmis, comme on l'avait fait d'abord; mais il n'est pas exempt d'inconvénients. En effet, dans la réaction qui vient d'être rappelée se développe avec boursouflement une très-grande quantité de gaz, d'où résulte la nécessité de vases d'une capacité énorme, dont la rupture ou la corrosion est fréquente. De plus, l'acide obtenu est mélangé avec diverses autres substances, tant acides que neutres, produites simultanément, ce qui oblige à purifier l'acide formique en le changeant en formiate de plomb et faisant cristalliser ce corps à plusieurs reprises. Ces difficultés ont été observées par tous les chimistes et se sont sans doute opposées plus d'une fois à la préparation de grandes quantités d'acide formique et à son emploi dans les réactions.

2. Voici comment je prépare cet acide avec facilité au moyen de l'acide oxalique et de la glycérine.

Dans une cornue de 2 litres ou plus, j'introduis 1 kilogramme d'acide oxalique du commerce, 1 kilogramme de glycérine sirupeuse et 100 à 200 grammes d'eau; j'adapte un récipient, et je chauffe très-doucement la cornue. La température ne doit guère dépasser 100 degrés. Bientôt une vive effervescence se déclare, et il se dégage de l'acide carbonique pur. Au bout de douze à quinze heures environ, tout l'acide oxalique est décomposé, la moitié de son carbone et de son oxygène s'est dégagée sous forme de gaz acide carbonique; une petite quantité d'eau chargée d'a-

cide formique a distillé, et il reste dans la cornue la glycérine tenant en dissolution presque tout l'acide formique.

On verse dans la cornue un demi-litre d'eau et on distille ; on remplace à mesure l'eau qui distille, et on continue l'opération jusqu'à ce que l'on ait recueilli 6 à 7 litres de liquide. A ce moment presque tout l'acide formique s'est volatilisé avec l'eau, et la glycérine reste seule dans la cornue ; elle peut servir à décomposer un second kilogramme d'acide oxalique, puis un troisième, etc.

3 kilogrammes d'acide oxalique du commerce

$$C^4 H^2 O^8 + 4 HO,$$

ont fourni, par ce procédé, $1^k,05$ d'acide formique.

D'après la formule

$$C^4 H^2 O^8, 4 HO = C^2 O^4 + 4 HO + C^2 H^2 O^4,$$

3 kilogrammes d'acide oxalique doivent fournir $1^k,09$ d'acide formique.

La différence entre le résultat obtenu et le résultat calculé est aussi faible que possible ; elle s'explique d'ailleurs par les impuretés que renferme l'acide oxalique du commerce (1).

3. Voici le détail de la préparation qui précède :

Acide oxalique......	1 kilogramme ;
Glycérine..........	1 kilogramme.

On a opéré comme il vient d'être dit, et obtenu :

1°. 2 litres de liquide distillé renfermant	acide formique.	146^{gr}
2°. $5^l,5$ de liquide »	acide formique.	176^{gr}
		322^{gr}

La glycérine retenait encore de l'acide formique. On a ajouté dans la cornue un second kilogramme d'acide oxalique ; on a obtenu :

(1) 100 parties de l'acide employé laissent un résidu fixe de 2,7 parties.



3°. 1 litre de liquide distillé renfermant		acide formique..	70gr
4°. 4 litres de liquide	»	acide formique..	250gr
			320gr

La glycérine retenait encore de l'acide formique. On a ajouté dans la cornue un troisième kilogramme d'acide oxalique; on a obtenu :

5°. 2 litres de liquide distillé renfermant		acide formique.	180gr
6°. 4l,5 de liquide	»	acide formique.	229gr
			409gr

En résumé, 3 kilogrammes d'acide oxalique ont fourni 1k,051 acide formique.

Cette préparation est tellement régulière qu'elle peut être exécutée sans embarras sur des quantités quelconques d'acide oxalique; elle n'exige d'ailleurs presque aucune surveillance.

4. Le seul point essentiel, c'est de ne pas brusquer la décomposition de l'acide oxalique par la glycérine. En effet, si l'on opère trop rapidement, si la température du mélange s'élève à un trop haut degré, le dégagement de l'acide carbonique s'accélère d'abord; mais, dès qu'il a cessé, la température de la masse atteint bientôt 190 à 200 degrés, et un nouveau dégagement gazeux se produit : c'est de l'oxyde de carbone pur. Le liquide distillé pendant toute la durée de l'opération ainsi conduite ne renferme pas le dixième de l'acide formique que l'on peut obtenir en opérant comme je l'ai dit plus haut.

Ce nouveau phénomène, dégagement d'oxyde de carbone, est dû à la décomposition vers 200 degrés, de l'acide formique retenu en dissolution par la glycérine. En effet, l'acide formique pur, chauffé entre 200 et 250 degrés pendant quelques heures dans des tubes scellés, se décompose en majeure partie en eau et en oxyde de carbone; la glycérine n'exerce presque aucune influence accélératrice sur cette décomposition.

Ces observations peuvent être utilisées dans la préparation de l'oxyde de carbone par l'acide oxalique. Si l'on chauffe l'acide oxalique mélangé, non avec l'acide sulfurique, mais avec la glycérine, on obtient successivement et séparément les deux gaz que l'acide sulfurique fournit mélangés à volumes égaux, d'abord l'acide carbonique, puis l'oxyde de carbone. Ce dernier corps peut donc être ainsi préparé pur, sans lavages alcalins et du premier coup.

5. Quoi qu'il en soit, un intervalle considérable de température sépare ces deux phénomènes successifs : décomposition à 100 degrés de l'acide oxalique en acide carbonique et acide formique au contact de la glycérine, puis décomposition ultérieure à 200 degrés de l'acide formique en eau et oxyde de carbone. Rien de plus facile que de maîtriser la réaction et d'obtenir par des additions d'eau graduelles la totalité de l'acide formique que peut fournir l'acide oxalique. C'est ce que prouvent les nombres cités plus haut.

L'acide formique ainsi préparé est très-pur et complétement exempt d'acide oxalique. Saturé par les carbonates de chaux, de baryte, de cuivre ou de plomb, il fournit, dès la première cristallisation, des formiates purs de chaux, de baryte, de cuivre ou de plomb. 500 grammes d'acide oxalique cristallisé ont produit environ 500 grammes de formiate de plomb pur (1).

On remarquera que la glycérine se retrouve intégralement dans la cornue à la fin de chaque opération (2), exactement comme l'acide sulfurique dans la préparation de l'éther.

---

(1) J'ai constaté que le formiate de plomb peut dissoudre directement une grande quantité d'oxyde de plomb et former un sel basique soluble et alcalin analogue à l'acétate tribasique. Un formiate tribasique : $C^2 HO^3, 3 PbO$, se dépose sous forme d'écailles cristallines, si l'on ajoute à une solution tiède de formiate de plomb de l'ammoniaque jusqu'à ce que la liqueur louchisse, et si on laisse refroidir. Ce sel, séché à 110 degrés, renferme 89 centièmes d'oxyde de plomb ; la formule indique 90 centièmes.

(2) Sauf une très-petite quantité volatilisée avec l'eau, 1 gramme par litre environ.



IV. — *Sur une combinaison cristallisée d'oxyde de carbone et de protochlorure de cuivre.*

1. L'existence de cette combinaison est une nouvelle preuve de l'activité chimique de l'oxyde de carbone. En 1850 M. Leblanc a publié une Note relative à l'absorption de l'oxyde de carbone par le protochlorure de cuivre dissous soit dans l'acide chlorhydrique, soit dans l'ammoniaque. Il se produit ainsi une dissolution très-riche en oxyde de carbone, et apte à dégager de nouveau ce gaz sous l'influence du vide ou de l'ébullition. On n'a pas réussi à extraire de cette dissolution un composé défini.

2. J'ai obtenu un tel composé à l'état cristallisé par le procédé suivant. On prépare une dissolution saturée de protochlorure de cuivre dans l'acide chlorhydrique fumant, en dissolvant dans cet acide un mélange d'oxyde et de tournure de cuivre; puis on décante la liqueur limpide et on fait passer dans 1 litre $\frac{1}{2}$ de ce liquide les gaz formés en décomposant 200 grammes d'acide oxalique par l'acide sulfurique. On réitère cette opération sur le même liquide, puis on le partage en deux parties égales. On dégage de l'une d'elles, par la chaleur, l'oxyde de carbone qu'elle renferme, et on dirige ce gaz dans l'autre portion. Bientôt apparaissent dans cette dernière liqueur des paillettes nacrées et brillantes qui finissent par la remplir tout entière. On favorise l'absorption en agitant continuellement.

On isole les cristaux formés, on les comprime rapidement et on les analyse. 100 parties de ces cristaux ont fourni :

	Analyse faite en 1850. I.	Analyse faite en 1856. II.
Oxyde de carbone......	8,3	8,1
Eau.................	»	12,8
Protochlorure de cuivre..	»	79,1

Ces nombres conduisent à la formule suivante :

$$4\,Cu^2Cl,\ 3\,CO,\ 7\,HO;$$

laquelle exige :

Oxyde de carbone...........	8,4
Eau.....................	12,6
Protochlorure de cuivre......	79,0

Ces cristaux s'altèrent à l'air avec une grande rapidité; aussi n'est-il pas impossible que la substance analysée eût déjà perdu un peu d'oxyde de carbone et répondît à la formule plus simple

$$Cu^2Cl, CO, 2HO.$$

Mais j'ai dû déduire la formule des nombres donnés par deux analyses concordantes, quoique exécutées à six années d'intervalle.

Ces cristaux sont insolubles dans l'eau; ce liquide les transforme en protochlorure de cuivre, lequel retient une certaine quantité d'oxyde de carbone. L'eau mère au sein de laquelle ils se sont formés peut être étendue d'eau sans se troubler tout d'abord; toutefois la solution ne tarde pas à louchir et à fournir un abondant précipité.

3. Cette combinaison d'oxyde de carbone et de protochlorure de cuivre est l'une des plus singulières que l'on connaisse, car elle ne se rattache qu'à un petit nombre d'analogies. En effet, sa formation ne révèle pas une tendance générale à la dissolution caractéristique de l'oxyde de carbone, car ce gaz est extrêmement peu soluble dans la plupart des liquides connus; elle ne correspond pas à une perméabilité exceptionnelle du protochlorure de cuivre, car ce corps en solution acide n'absorbe pas en proportion plus forte que l'eau pure le protoxyde d'azote, si soluble pourtant dans la plupart des liquides; enfin, ce n'est pas là l'indice d'une tendance particulière du protochlorure de cuivre à se compléter à la manière du sulfate de protoxyde de fer absorbant le bioxyde d'azote, car le protochlorure de cuivre n'absorbe pas cette dernière substance gazeuse. Les seuls phénomènes que l'on puisse rapprocher de la solubilité de l'oxyde de carbone dans le pro-

tochlorure de cuivre sont, d'une part, la solubilité du même gaz dans les solutions acides ou ammoniacales de plusieurs protosels de cuivre; d'autre part, la solubilité du gaz oléfiant, $C^4 H^4$, et du propylène, $C^6 H^6$, dans le protochlorure de cuivre. J'ajouterai encore les combinaisons de ce dernier corps avec la xanthogénamide (DEBUS, *Jahresb. von J. Liebig für* 1852, pages 565, 566 et 567).

4. Toutes ces substances me paraissent dériver des affinités spéciales en vertu desquelles un grand nombre de corps forment des composés peu stables analogues aux hydrates : ces composés sont plus communs qu'on ne le croit communément. Je citerai comme exemples les combinaisons cristallisées que forment avec l'eau le chlore, le brome, l'acide sulfureux, l'acide sulfhydrique (1), etc.; les composés observés par M. Loir entre le chloroforme et les hydrogènes sulfurés et séléniés (2); ceux que forme le camphre avec le brome, avec les acides nitrique, chlorhydrique, sulfureux, sulfurique anhydre, hypoazotique, etc. (3).

J'ai observé des combinaisons analogues et cristallisées entre l'eau et les éthers méthylchlorhydrique et méthylbromhydrique, et entre l'eau et le sulfure de carbone. Ce dernier composé a dû être remarqué par tous les chimistes qui ont filtré du sulfure de carbone dans un courant d'air : mais on l'a sans doute confondu avec la neige provenant de l'humidité atmosphérique; les cristaux ainsi formés, recueillis, comprimés à froid, puis abandonnés à la température ordinaire dans un tube gradué, fondent bientôt et fournissent, pour 10 parties d'eau, 27 parties en poids de sulfure de carbone.

5. Ces combinaisons diverses, qu'une étude attentive multipliera beaucoup, se distinguent, par leur formation facile, par leur peu de stabilité et par l'union de leurs

(1) WÖHLER, *Annalen der Pharmacie*, tome XXXIII, page 125.
(2) GERHARDT, *Traité de Chimie organique*, 1853, tome I, page 602.
(3) BINEAU, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXIV, p. 326.

composants sans élimination d'eau ou d'une substance équivalente : ceci leur permet de se dédoubler sous les influences les plus légères. En raison de cette même circonstance, ces corps sont éminemment propres à l'examen des modifications apportées aux propriétés physiques des deux éléments d'une combinaison par le seul fait de leur réunion. En effet, les deux composants subsistent intégralement dans le composé; ils y conservent un état moléculaire aussi voisin que possible de celui qu'ils possèdent à l'état de liberté.

Il en est, sans doute, tout autrement des composés très-stables formés par suite d'actions lentes et continues exercées entre deux substances douées en apparence de peu d'affinité réciproque. L'absorption de l'oxyde de carbone par la potasse offre un exemple frappant de telles combinaisons. Elles paraissent se former avec lenteur, précisément en raison d'une différence marquée entre l'état moléculaire des corps primitifs et celui du composé produit. L'état primitif ne se modifie que successivement et avec une sorte de difficulté. De là toute l'efficacité des actions lentes pour provoquer les transformations chimiques. Grâce à l'intervention du temps, on met en jeu les affinités latentes ou entravées par l'état physique des corps, par la cohésion, comme on disait naguère. Ces affinités produisent graduellement les phénomènes de combinaison ou de décomposition les plus variés et souvent les plus analogues aux actions naturelles.

L'emploi des vases clos se prête merveilleusement à l'étude de ces réactions lentes, car il permet de se placer dans des conditions nettement définies et exclut d'une manière absolue les influences atmosphériques. De plus, et c'est là son principal avantage, il permet de prolonger indéfiniment le contact des mêmes particules matérielles, tandis que dans les réactions ordinaires ces particules, si elles n'agissent instantanément, sont entraînées au loin et soustraites à tout contact prolongé, à toute modification graduelle mais permanente.

DÉCOMPOSITION DE L'ACIDE BROMHYDRIQUE PAR LE MERCURE;

Par M. Marcellin BERTHELOT.

On sait que l'acide iodhydrique gazeux est rapidement décomposé par le mercure en iodure de mercure et hydrogène; j'ai constaté la même propriété dans le gaz bromhydrique. Seulement la décomposition de ce gaz n'est pas immédiate comme celle du gaz iodhydrique.

Si l'on abandonne pendant un an du gaz bromhydrique dans des flacons contenant un peu de mercure, on trouve qu'au bout de ce temps il s'est formé du bromure de mercure. Si l'on ouvre les flacons sur le mercure, ce liquide les remplit à moitié : l'autre moitié des flacons renferme de l'hydrogène pur.

Ainsi 2 volumes de gaz bromhydrique se réduisent à 1 volume d'hydrogène, ce qui est conforme à des relations bien connues :

$$HBr + Hg^2 = Hg^2Br + H.$$

Le même résultat peut être obtenu plus rapidement en chauffant à 100 degrés pendant cinquante heures du gaz bromhydrique et du mercure dans des tubes scellés.

Le mercure sec ne décompose ni le gaz sulfhydrique à 100 degrés, ni le gaz chlorhydrique à 200 degrés.

La décomposition lente du gaz bromhydrique par le mercure est un nouvel exemple de l'influence du temps sur les réactions chimiques.

EXPLICATION, PAR LE SYSTÈME DES ONDES, D'UN CAS REMARQUABLE DE LA RÉFRACTION DE LA LUMIÈRE;

Par M A. BRAVAIS.

Il est un cas où la formule ordinaire de la réfraction peut devenir insuffisante pour faire connaître la marche de la

lumière ; c'est le cas où elle traverse un milieu formé par une série de couches parallèles dont la puissance réfractive varie suivant une loi déterminée.

Si le rayon lumineux les traverse en allant des plus réfringentes aux moins réfringentes, il peut arriver qu'en un certain point de sa route, il devienne parallèle au plan de ces couches ; alors se présente la difficulté de savoir quelle sera sa route ultérieure.

Pour fixer les idées sur ce point, nous supposerons les couches horizontales et les puissances réfractives croissantes avec la hauteur, ce qui ne saurait nuire à la généralité de la question. Une verticale quelconque sera prise pour axe des z, et deux horizontales rectangulaires pour axes des x et des y. Nous supposerons, en outre, que le rayon lumineux se meuve dans le plan des xz ; ainsi nous n'aurons à considérer que l'abscisse x et l'ordonnée z, pour chaque point de la route du rayon ; l'ordonnée z se comptera du bas vers le haut. Le rayon sera censé se mouvoir obliquement de haut en bas ; alors en partageant le milieu en tranches horizontales de très-petite épaisseur, nommant i_0, i_1, i_2... les angles des éléments successifs avec la verticale, l_0, l_1, l_2... les valeurs moyennes des indices correspondants à chaque tranche, on aura

$$l_0 \sin i_0 = l_1 \sin i_1 = l_2 \sin i_2 \ldots = \text{const.} = \text{C};$$

et généralement

$$l \sin i = \text{C}, \quad \sin i = \frac{\text{C}}{l};$$

or, comme par hypothèse, la quantité l diminue à mesure que l'on descend, lorsque le rayon atteindra la couche dont l'indice l est égal à C, on aura

$$\sin i = 1, \quad i = 90^\circ,$$

et alors le rayon se mouvra horizontalement.

Si pour déterminer l'élément suivant de la route du

rayon, on applique à ce cas la formule ordinaire de la réfraction

$$l \sin i = l' \sin i',$$

l' étant plus petit que l, et sin i étant égal à 1, on trouve

$$\sin i' = \frac{l}{l'} > 1,$$

de sorte que la formule tombe en défaut. Pour éviter cette difficulté, on peut admettre que l' ne diffère de l que d'une quantité assez petite pour être négligée; on a alors

$$i' = 90°.$$

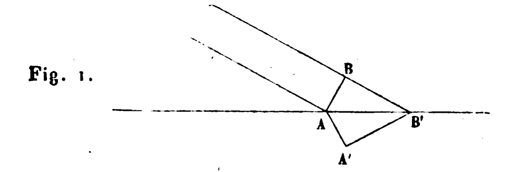
D'après cette manière de voir, le rayon lumineux devrait continuer sa route en ligne droite, et cette opinion a été en effet émise par des géomètres qui se sont occupés de cette question. Mais, d'autre part, il faut remarquer que l'observation des faits n'est pas d'accord avec cette manière de voir; on sait, par les expériences de Wollaston et par les observations du mirage, que le rayon lumineux se recourbe, et décrit à partir de son point le plus bas une deuxième branche, parfaitement symétrique à la première, par rapport à la verticale du point le plus bas, mais qui va en montant au lieu de descendre. C'est la discordance apparente de ces deux résultats qui paraît avoir engagé un grand nombre de physiciens et de géomètres à tourner la difficulté en admettant une réflexion totale. Alors on représente assez exactement les phénomènes, mais l'on est obligé de retrancher dans la trajectoire la portion la plus voisine du point le plus bas, sur une étendue qui reste arbitraire. Voici d'ailleurs une objection plus grave encore à faire à cette manière de voir: pour que la réflexion soit totale, il faut qu'il existe une différence finie de densité entre deux couches infiniment voisines; cette différence ne peut provenir d'une différence de pression. On sait aussi que l'humidité n'exerce qu'un très-faible rôle dans les pou-

voirs réfringents de l'air : l'effet serait donc dû à une différence de température. Mais les lois de la propagation de la chaleur dans les gaz paraissent s'opposer à ce qu'il puisse s'établir une transition brusque et sans intermédiaire de température entre deux couches contiguës.

Je vais montrer maintenant que le fait du redressement de la trajectoire est une conséquence obligée des idées que Fresnel a émises pour expliquer la réfraction dans le système des ondes, idées qui sont universellement admises par tous les partisans de ce système.

D'après Fresnel, lorsqu'une onde se meut obliquement dans un milieu d'indice l, vers un plan réfringent, que nous supposerons horizontal, le plan vertical contenant l'axe de propagation peut être considéré comme coupant l'onde suivant deux droites parallèles, arbitrairement écartées, et dont l'intervalle peut être pris pour unité de longueur. Lorsque l'onde est en marche avec une vitesse v, le front de cette onde conserve cette même largeur que nous venons de supposer être égale à l'unité et dont la direction est toujours normale à l'axe de propagation. Le point inférieur de cette ligne mobile, point que je désignerai par A, *fig.* 1, atteint le premier le plan réfringent ; cette partie de

Fig. 1.



l'onde pénètre dans le nouveau milieu et s'y meut avec une vitesse v' qui est liée au nouvel indice l' par la relation admise dans le système des ondes

$$v'l' = vl = \text{const.}$$

Pendant que le point A se meut ainsi, le point supérieur B du front de l'onde atteint, en un certain point B', le plan

réfringent, à une distance $AB' = \frac{1}{\cos i}$ du point où A s'est réfracté, après avoir parcouru un chemin $BB' = \frac{1}{\cos i} \sin i$; dans le même temps la portion de l'onde réfractée correspondante à A a pris une position A′ telle, que la ligne A′B′ se retrouve perpendiculaire à la direction de l'axe de propagation dans le second milieu, et, par conséquent, a parcouru la longueur

$$\frac{1}{\cos i} \sin i',$$

en appellant i' l'angle avec la normale après la réfraction. On a donc

$$v : v' :: \sin i : \sin i',$$

et puisque $vl = v'l'$, on en conclut

$$l \sin i = l'' \sin i',$$

ce qui est la formule connue de la réfraction de la lumière.

Telle est la démonstration donnée par Fresnel; il me reste à faire voir comment les principes sur lesquels elle est basée lèvent la difficulté qui fait l'objet de cette Note.

Soit, *fig.* 2, AB le front de l'onde de la trajectoire

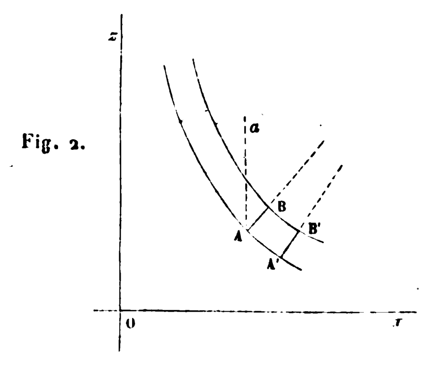


Fig. 2.

lumineuse, qui se meut de AB vers A′B′, en pénétrant dans des couches de moins en moins denses. Par consé-

quent, sur le côté BB′ de l'onde, le milieu sera sensiblement plus dense que sur le côté AA′, attendu que, par hypothèse, l'indice l croît avec z, et que l'on a

$$l = \varphi(z), \quad \frac{dl}{dz} = \varphi'(z),$$

$\varphi(z)$, $\varphi'(z)$ étant des fonctions essentiellement positives, puisque les pouvoirs réfringents sont supposés croissant avec la hauteur.

Alors le mouvement selon BB′ sera un mouvement retardé comparativement au mouvement selon AA′ qui se fait dans un milieu un peu moins dense. De BB′ $<$ AA′, il résulte que bientôt A′B′ cesse d'être parallèle à l'ancienne direction AB, et, comme le front de l'onde doit toujours rester normal à la direction de la marche, celle-ci sera altérée et prendra une allure curviligne, le point de concours des deux normales AB, A′B′ indiquant le centre de la courbure de la trajectoire décrite par le front de l'onde. Soient maintenant x, z les coordonnées de A, $x + dx$, $z + dz$ celles de A′; posons AA′ $= ds$. En menant la verticale Aa, on voit par suite de la supposition AB $= 1$, que la différence de la hauteur Δz des points A et B sera égale à

$$\Delta z = \sin \mathrm{BA}a = \frac{dx}{ds},$$

de sorte que l'indice de réfraction en A étant égal à l, l'indice l' au point B aura pour valeur

$$l' = l + \Delta l = l + -\frac{dl}{dz}\Delta z = l + \frac{dl}{dz}\frac{dx}{ds}; \qquad \text{d'où} \qquad l' > l.$$

L'arc très-petit AA′ étant parcouru avec la vitesse $\frac{1}{l}$, l'arc BB′ le sera avec la vitesse moindre $\frac{1}{l'}$, et dans le même espace de temps. On en déduit

$$\text{arc AA}' : \text{arc BB}' :: \frac{1}{l} : \frac{1}{l'} :: l' : l,$$

d'où, à cause de $AA' = ds$,

$$\text{arc BB}' = \frac{l\,ds}{l'},$$

$$\text{arc AA}' - \text{arc BB}' = \frac{l' - l}{l'}\,ds = \frac{1}{l'}\,\frac{dl}{dz}\,\frac{dx}{ds}\,ds.$$

Les deux arcs AA', BB' peuvent être considérés comme décrits du centre commun de courbure avec deux rayons différant entre eux de AB. On aura donc, en appelant ρ le rayon de courbure de AA',

$$\text{arc AA}' : \text{arc AA}' - \text{arc BB}' :: \rho : 1,$$

et supprimant le facteur ds,

$$1 : \frac{1}{l'}\,\frac{dl}{dz}\,\frac{dx}{ds} :: \rho : 1,$$

d'où l'on déduit pour la courbure de la trajectoire lumineuse

$$\frac{1}{\rho} = \frac{dl}{l'\,dz}\,\frac{1}{\left(1 + \frac{dz^2}{dx^2}\right)^{\frac{1}{2}}},$$

et, à la limite où les longueurs AA' et AB deviennent très-petites, on peut remplacer l' par l, $\frac{1}{l}\,\frac{dl}{dz}$ par $\frac{\varphi'(z)}{\varphi(z)}$, et ainsi

$$\frac{1}{\rho} = \frac{\varphi'(z)}{\varphi(z)}\,\frac{1}{\left[1 + \left(\frac{dz}{dx}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}}.$$

Si l'on multiplie les deux membres de cette équation par $\sqrt{1 + \left(\frac{dz}{dx}\right)^2}$, et renversant les fractions, on trouvera

$$\frac{\rho}{\sqrt{1 + \frac{dz^2}{dx^2}}} = \rho\,\frac{dx}{ds} = \frac{\varphi z}{\varphi' z}.$$

Comme le second membre ne dépend que de z, et que $\rho \frac{dx}{ds}$ est la projection du rayon de courbure sur la verticale, il en résulte ce théorème remarquable (qui me paraît avoir été donné pour la première fois par M. Grunert, mais par une voie bien différente de celle-ci) que « pour toute tra-
» jectoire passant par un point d'ordonnée z, le centre de
» courbure correspondant à ce point est situé sur un plan
» déterminé, horizontal, et dont la hauteur au-dessus du
» plan des x est égale à

$$z + \frac{\varphi z}{\varphi' z}, \quad \text{ou à} \quad z + \frac{l\,dz}{dl}. \text{ »}$$

Cette valeur du rayon ρ va nous donner l'équation différentielle du second ordre des trajectoires lumineuses.

On sait, en effet, que ρ peut être exprimé en fonction de $\frac{dz}{dx}$ et $\frac{d^2z}{dx^2}$ sous la forme

$$\frac{1}{\rho} = \frac{\left(\frac{d^2z}{dx^2}\right)}{\left(1 + \frac{dz^2}{dx^2}\right)^{\frac{3}{2}}}.$$

Si l'on substitue cette valeur dans l'équation

$$\frac{1}{\rho} = \frac{dl}{l\,dz}\,\frac{1}{\left(1 + \frac{dz^2}{dx^2}\right)^{\frac{1}{2}}},$$

elle devient

$$\frac{\frac{d^2z}{dx^2}}{1 + \frac{dz^2}{dx^2}} = \frac{dl}{l\,dz}, \quad \text{ou} \quad \frac{\frac{dz}{dx}\,d.\frac{dz}{dx}}{1 + \left(\frac{dz}{dx}\right)^2} = \frac{dl}{l}.$$

Cette équation est l'équation différentielle du second ordre de la trajectoire; il suffit d'y remplacer l par sa valeur en z, valeur qui doit être donnée dans chaque cas particulier, et

alors elle conviendra à une trajectoire quelconque traversant le milieu donné.

Il est facile de déduire de cette équation la loi ordinaire de la réfraction. En multipliant par 2 et intégrant, elle devient

$$\log\left[1+\left(\frac{dz}{dx}\right)^2\right]=\log l^2+\log\frac{1}{C^2},$$

$\frac{1}{C^2}$ étant une constante positive; d'où

$$1+\frac{dz^2}{dx^2}=\frac{ds^2}{dx^2}=\frac{l^2}{C^2},$$

et enfin $l\frac{dx}{ds}=C$. Cette formule donne la loi ordinaire de la réfraction; car $\frac{dx}{ds}$ représente le sinus de l'angle que la trajectoire forme en chaque point avec la normale.

Il suit de qui précède, que l'équation la plus générale du mouvement de la lumière dans des milieux à pouvoirs réfringents variables n'est point la formule

$$l\frac{dx}{ds}=C,$$

mais la formule suivante

$$\frac{d^2z}{dx^2}=\left(1+\frac{dz^2}{dx^2}\right)\frac{dl}{l\,dz}.$$

Cette dernière formule qui, comme j'ai cherché à le démontrer, est la conséquence immédiate du mouvement de l'onde lumineuse, considéré au point de vue du système des ondulations, explique ce qui doit avoir lieu lorsque le rayon lumineux devient horizontal. Le retard du chemin BB' sur le chemin AA' continue à se produire, avec cette seule différence que, dans la formule qui donne l'excès AA'— BB', $\frac{dx}{ds}$ devient égal à l'unité. La courbure de la trajectoire au point le plus bas continue à être déterminée par

la formule

$$\frac{1}{\rho} = \frac{dl}{l\,dz}\,\frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{dz}{dx}\right)^2}},$$

qui devient alors

$$\frac{1}{\rho} = \frac{dl}{l\,dz} = \frac{\varphi'(z)}{\varphi(z)}.$$

Ainsi la trajectoire doit nécessairement remonter, après avoir dépassé le point le plus bas, et il est clair qu'à partir de ce point, et par rapport à la verticale de ce même point, la deuxième branche sera symétrique de la première. Ainsi l'on voit que c'est une locution inexacte que d'appeler, comme l'ont fait certains géomètres, du nom de branche *refléchie,* cette deuxième branche de la trajectoire.

Les trajectoires que nous venons d'examiner, portent le noms de trajectoires *à sommets*. Tout rayon lumineux qui se dirige vers des couches dont la puissance réfractive va diminuant dans le sens de sa marche, obéissant à la loi $l \sin i =$ const., équation dont je désignerai la constante par l_0, réalisera le cas des trajectoires à sommets, lorsqu'il atteindra la couche d'indice l_0, sous la seule condition que la couche d'indice l_0 existe en effet dans le milieu donné.

Il peut être utile de remarquer qu'on arriverait encore aux mêmes résultats par la théorie de l'émission, comme Poisson l'a démontré dans la deuxième édition de son *Traité de Mécanique*.

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

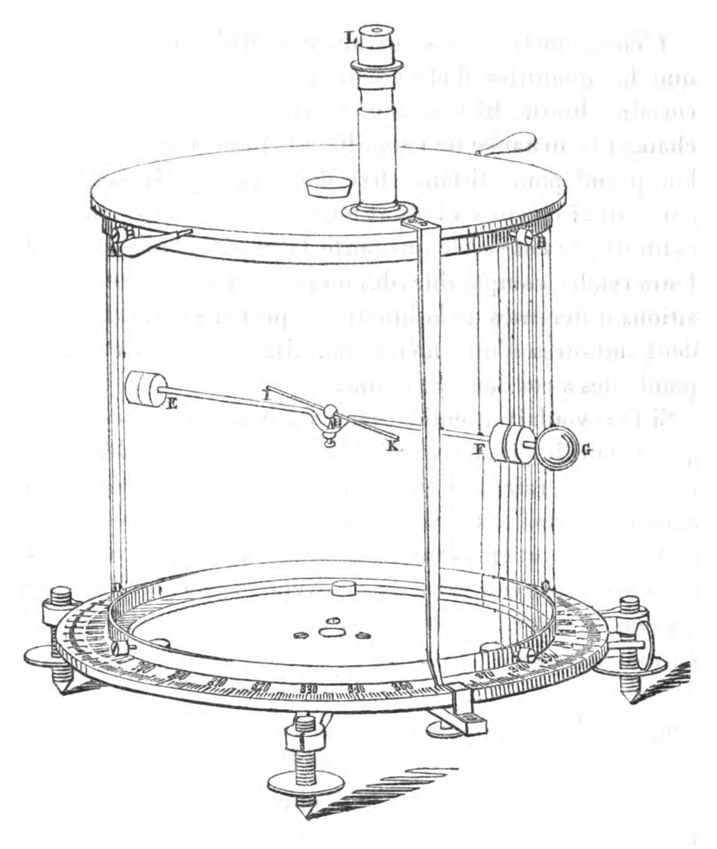
Sur un nouvel Électromètre; par M. Riess (1).

M. Riess a appliqué à la mesure de l'électricité statique un principe analogue au principe de la boussole des sinus. Il a construit de la sorte un électromètre nouveau dans lequel les quantités d'électricité sont mesurées par les racines carrées des sinus d'angles qui s'observent immédiatement. L'instrument peut évidemment recevoir le nom d'*électromètre des sinus*.

L'électromètre des sinus n'est autre chose qu'un électromètre de Dellmann, pouvant tourner autour de son axe. Le cylindre de verre ABCD est traversé par une tige métallique EF, terminée extérieurement par une boule métallique G, et portant en son milieu une pointe fixe H, sur laquelle repose une petite aiguille aimantée IK. Le couvercle du cylindre porte une lunette fixe L, et sur la base de l'appareil est tracée une graduation sur laquelle on peut lire les angles dont on fait tourner le cylindre. Pour faire une expérience, on fait tourner le cylindre de façon que, l'aiguille se dirigeant librement dans le méridien magnétique, le point de croisement des fils du réticule de la lunette soit vu en coïncidence avec un trait délié tracé sur la face supérieure de l'aiguille aimantée. Si l'on électrise la boule G, l'électricité se répand sur la tige et sur l'aiguille aimantée, et par suite de la force répulsive qui en résulte, l'aiguille s'éloigne du méridien magnétique. On fait alors tourner le cylindre de verre jusqu'à ce que la lunette vise de nouveau le trait délié tracé sur l'aiguille, et

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome XCVI, page 513, décembre 1855.

l'on mesure la rotation qui a été nécessaire. La force répulsive faisant équilibre à l'action magnétique de la terre,



et la situation relative de l'aiguille et de la tige métallique étant la même dans toutes les expériences, il est clair qu'on peut prendre pour mesure de la force répulsive le sinus de l'angle formé par l'aiguille avec le méridien magnétique; cet angle n'est autre d'ailleurs que l'angle dont il a fallu faire tourner l'appareil. Comme la force répulsive est proportionnelle au carré de la quantité d'électricité qu'on a communiquée à l'appareil et qui se partage dans un rapport

constant entre la tige métallique et l'aiguille aimantée, la racine carrée du sinus de la déviation est la mesure de cette quantité d'électricité.

L'électromètre des sinus ne peut évidemment mesurer que les quantités d'électricité qui ne dépassent pas une certaine limite. Si l'on veut dépasser cette limite, il faut changer la distance de l'aiguille aimantée à la tige EF que l'on prend pour distance fixe dans les expériences. On y parvient aisément en faisant tourner, indépendamment du cylindre, le couvercle qui porte la lunette. On peut d'ailleurs rendre comparables des mesures prises dans deux positions différentes de la lunette en prenant successivement deux mesures d'une même quantité d'électricité correspondantes à ces deux positions.

Si l'on voulait attendre, pour faire tourner le cylindre, que l'aiguille aimantée fût revenue au repos, les expériences exigeraient un temps très-long. On les abrége beaucoup en faisant tourner le cylindre pendant les oscillations de l'aiguille, et en ayant soin de diriger toujours son mouvement en sens contraire du mouvement de l'aiguille. Avec un peu d'exercice, on parvient ainsi à prendre une mesure en moins d'une minute.

Sur la Réflexion métallique produite par diverses substances non métalliques; par M. Stokes (1).

En 1846 M. Brewster a fait connaître devant l'Association britannique pour l'avancement des sciences, réunie à Southampton, une propriété remarquable du chrysammate de potasse (2). Les cristaux de ce sel réfléchissent régulièrement une lumière colorée, d'aspect analogue à la lumière réfléchie par les métaux, et dont la teinte varie rapide-

(1) *Philosophical Magazine*, 4e série, t. VI, p. 393, année 1853.

(2) On sait que l'acide chrysammique résulte de l'action de l'acide nitrique sur l'écorce d'aloès.



ment avec l'incidence. Si l'on analyse cette lumière réfléchie à l'aide d'un prisme biréfringent, on voit qu'elle peut être considérée comme formée d'un faisceau polarisé dans le plan d'incidence, dont la teinte est d'un bleu pâle sous toutes les incidences, et d'un faisceau polarisé perpendiculairement au plan d'incidence, qui est jaune doré sous l'incidence normale, et devient successivement jaune pur, jaune verdâtre, vert, vert bleuâtre, bleu et violet pourpre, à mesure que l'incidence augmente.

M. Haidinger a constaté, dans un grand nombre de substances, des propriétés analogues. Un résumé de ses observations a été inséré dans ces *Annales* (3ᵉ série, t. XLII, page 249). Depuis l'époque de la publication du Mémoire de M. Haidinger, M. Stokes a fait, sur le même sujet, quelques recherches qui nous paraissent utiles à faire connaître.

La première observation de M. Stokes sur le sujet dont il s'agit a été en quelque sorte fortuite. En cherchant à découvrir le phénomène de la fluorescence dans la carthamine, il a reconnu que cette substance était opaque pour la lumière verte, presque comme un métal, et qu'elle réfléchissait régulièrement une lumière colorée, composée d'un faisceau polarisé dans le plan d'incidence faiblement coloré, et d'un faisceau vert très-intense polarisé perpendiculairement au plan d'incidence. Comme les substances transparentes non métalliques ne colorent ordinairement que la lumière qu'elles diffusent, et modifient à peine la teinte de celle qu'elles réfléchissent régulièrement, M. Stokes fut conduit à penser que la carthamine devait se rapprocher des métaux par l'ensemble de ses propriétés optiques, et, conséquemment, développer par réflexion la polarisation elliptique. Pour le constater, il fit réfléchir, à la surface de la carthamine, sous un angle peu différent de l'angle de polarisation, un faisceau de lumière polarisée à 45 degrés du plan d'incidence, et il reçut le faisceau réfléchi sur une lame de spath perpendiculaire à l'axe, suivie d'un analy-

seur. Avec une substance transparente ordinaire, la lumière réfléchie eût été polarisée dans le plan d'incidence, et la lame de spath eût produit les anneaux circulaires traversés par une croix noire, caractéristiques de la polarisation rectiligne. La carthamine s'est comportée de la sorte, lorsque la lumière incidente a été rouge; mais lorsque cette lumière a été verte ou bleue, la déformation des anneaux a indiqué une polarisation elliptique aussi marquée que celle de la lumière réfléchie par les métaux. Il faut remarquer que pour la lumière rouge la carthamine est parfaitement transparente, de façon que le caractère métallique de la réflexion est dans une relation évidente avec l'énergique absorption exercée sur les rayons les plus réfrangibles du spectre (1).

Le phénomène est d'ailleurs général. Il est un assez grand nombre de substances qui agissent sur une partie du spectre comme les substances transparentes ordinaires, et qui, pour une autre partie du spectre, se comportent exactement comme des substances métalliques; ces substances sont entièrement opaques à l'égard de certains rayons, et réfléchissent ces mêmes rayons en leur communiquant la polarisation elliptique. Lorsque ces substances sont cristallisées, il peut arriver qu'elles n'absorbent très-énergiquement que le rayon ordinaire ou le rayon extraordinaire; d'autres fois, ces deux rayons sont tous les deux fortement absorbés, mais ce ne sont pas les mêmes couleurs qui sont absorbées; d'autres fois, enfin, l'absorption n'est pas la même dans toutes les directions. Dans ces divers cas, il se produit des changements correspondants dans la lumière réfléchie.

---

(1) Le procédé de M. Stokes n'aurait pas la sensibilité nécessaire pour constater la faible polarisation elliptique que M. Jamin a découverte dans la lumière réfléchie pour presque toutes les substances transparentes sous un angle voisin de l'angle de polarisation. Il ne convient qu'aux substances qui produisent des effets comparables à ceux des métaux.



Les phénomènes se modifient d'une façon très-remarquable, lorsque les substances à étudier sont mises en contact avec une substance transparente ayant à peu près le même indice de réfraction. Les rayons colorés qui sont réfléchis par ces substances à la manière ordinaire, ne sont réfléchis qu'en proportion insensible, à cause de la faible différence des indices de réfraction; les rayons qui éprouvent la réflexion métallique sont, au contraire, réfléchis en grande abondance, et constituent à eux seuls à peu près toute la lumière réfléchie. Si, par exemple, on étend sur une plaque de verre un peu de carthamine délayée dans l'eau et qu'on laisse l'eau s'évaporer, on obtient une pellicule mince qui réfléchit par sa surface supérieure (en contact avec l'air) une lumière jaune verdâtre, et par sa surface inférieure (en contact avec le verre) un beau vert tirant légèrement sur le bleu. On obtient à peu près les mêmes couleurs, en versant à la surface d'une lame de verre quelques gouttes d'une dissolution de cyanure double de platine et de magnésium, et les laissant évaporer.

Le fer oligiste établit, en quelque sorte, la transition entre les métaux proprement dits et les substances pareilles à la carthamine. Si on l'étudie par le procédé indiqué plus haut, à l'aide d'un analyseur et d'une plaque de spath perpendiculaire à l'axe, on reconnaît qu'il ne donne, à la lumière rouge, qu'une polarisation elliptique peu marquée, et qu'il produit des effets bien plus sensibles sur les rayons plus réfrangibles. On sait, d'ailleurs, que des plaques très-minces de fer oligiste sont sensiblement transparentes pour la lumière rouge, et que le fer oligiste frotté sur une feuille de papier donne un trait rouge. Cette substance est, en quelque sorte, imparfaitement métallique par rapport à la lumière rouge, et tout à fait métallique par rapport à la lumière bleue ou violette. Il résulte de là que, sous l'incidence de la polarisation maxima, la teinte de la lumière réfléchie polarisée perpendiculairement au

plan d'incidence doit être bleue, les rayons rouges devant manquer à peu près complétement. C'est, en effet, ce qu'on sait depuis longtemps, et ce qu'on avait voulu expliquer par la différence des angles de polarisation de la lumière rouge et de la lumière bleue. Cette différence peut contribuer à rendre sensible la teinte bleue du rayon réfléchi; mais la cause principale du phénomène est celle qu'indique M. Stokes.

L'hypermanganate de potasse a montré à M. Stokes des phénomènes très-remarquables. Cette substance, en cristaux ou en dissolution, possède un pouvoir absorbant très-considérable pour la partie verte du spectre, mais ce pouvoir absorbant n'agit pas également sur tous les rayons verts; certains rayons sont entièrement arrêtés par une épaisseur assez faible, tandis que d'autres rayons très-voisins sont transmis, et ces alternatives se répètent cinq fois dans l'étendue du jaune verdâtre et du vert. Il suit de là que si l'on reçoit sur un prisme la lumière transmise par une dissolution d'hypermanganate de potasse, on aperçoit dans le spectre cinq bandes obscures dues à l'absorption, dont la première est dans le jaune, à quelque distance de la raie D, et la cinquième coïncide presque exactement avec la raie F. Si la relation établie entre la réflexion métallique et le pouvoir absorbant est exacte, à ces cinq maxima d'absorption doivent correspondre cinq maxima de réflexion. Effectivement, si l'on analyse avec le prisme la lumière réfléchie *régulièrement* par des cristaux d'hypermanganate de potasse, on reconnaît dans le spectre cinq maxima qui correspondent aux cinq bandes obscures du spectre produit par la lumière transmise.

TABLE DES MATIÈRES.

Tome XLVI. (3e Série.)

Pages.

Mémoires sur la Chimie publiés à l'étranger.

Extraits par M. Adolphe WURTZ.

Mémoires sur la Physique publiés à l'étranger.

Extraits par M. VERDET.

PLANCHES.

ERRATA.

Page 177, dernière ligne de la note, *au lieu de* $\frac{10}{11}$ *lisez* $\frac{10}{16}$.

FIN DE LA TABLE DU TOME QUARANTE-SIXIÈME.

PARIS. — IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER,
Rue du Jardinet, n° 12.

Claire Deville.

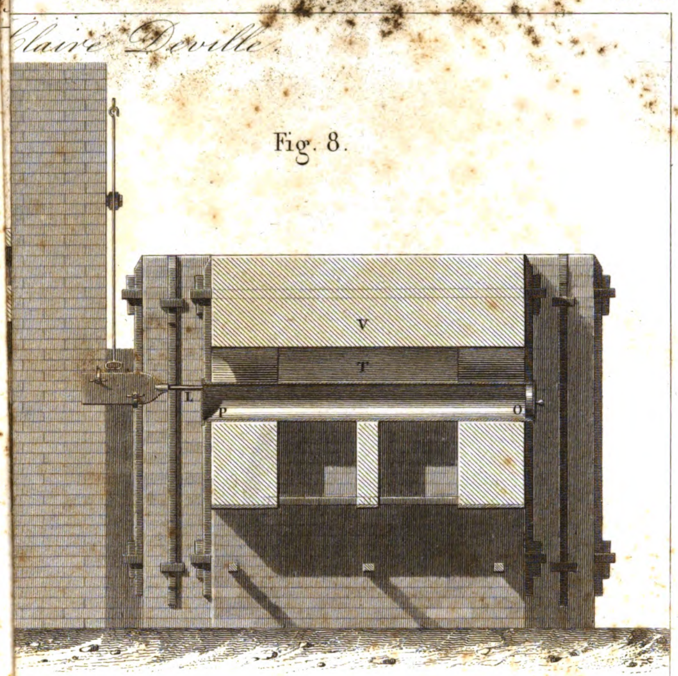


Fig. 8.

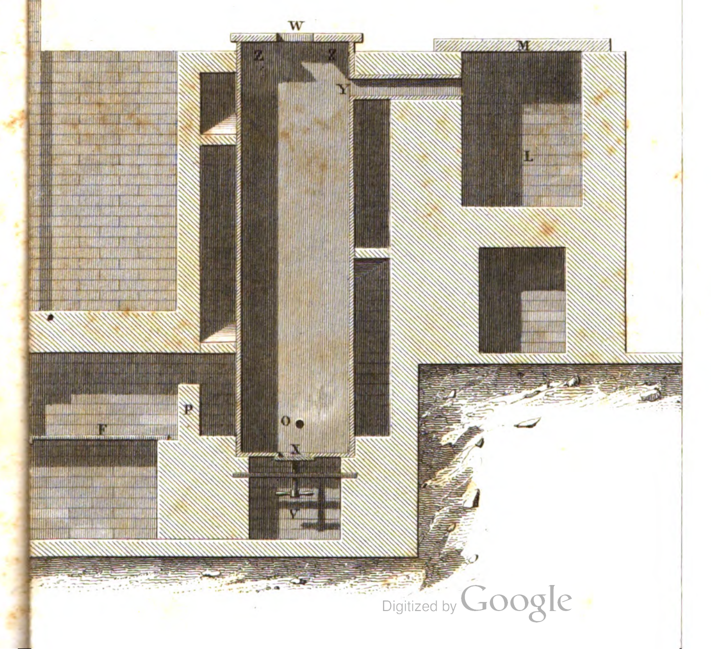


Fig. 10.

